



**HAL**  
open science

**Etude STM in situ de la microstructure et de la  
croissance de films ultraminces d'alliages sur Au(111)  
synthétisés par co-dépôt**

Florian Le Cadre, Fouad Maroun, Philippe Allongue

► **To cite this version:**

Florian Le Cadre, Fouad Maroun, Philippe Allongue. Etude STM in situ de la microstructure et de la croissance de films ultraminces d'alliages sur Au(111) synthétisés par co-dépôt. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT : . pastel-00850027

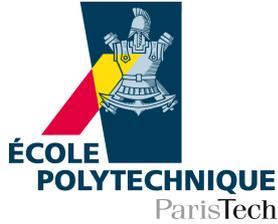
**HAL Id: pastel-00850027**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00850027>**

Submitted on 2 Aug 2013

**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.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

Spécialité : Physique

par

**Florian LE CADRE**

**Etude STM *in situ* de la microstructure et de la  
croissance de films ultraminces d'alliages sur Au(111)  
synthétisés par co-dépôt**

Soutenance prévue le 11 juin 2013 devant le jury composé de :

Dr. Vincent Repain	Université Paris Diderot	Rapporteur
Dr. Vincent Maurice	Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris	Rapporteur
Dr. Isabelle Braems	Université Paris-Sud	Examinatrice
Dr. François Ozanam	Ecole Polytechnique	Examineur
Dr. Fouad Maroun	Ecole Polytechnique	Co-Directeur
Dr. Philippe Allongue	Ecole Polytechnique	Directeur



# *Remerciements*

Ecrire des remerciements est pour moi un exercice difficile. Jongler entre des remerciements formels et des remerciements sincères m'est en effet compliqué car il est difficile de donner un sens aux premiers quand les deuxièmes relèvent pour moi de la sphère privée. Pour ces raisons, je souhaitais initialement me passer de ce texte embarrassant, mais devant le risque de voir l'absence de ce texte mal interprétée, j'ai finalement accepté de me soumettre à l'exercice.

Je commence ici par remercier les personnes ayant assumé leur rôle dans le cadre du bon déroulement de ma thèse, que c'eût été explicitement leur travail ou non. Dans l'ordre chronologique, je pense au personnel administratif de l'Ecole Polytechnique et de l'école doctorale, ainsi qu'aux membres des commissions chargés d'examiner les dossiers. Bien que peu de retours me soient parvenus de ces processus, mon cas atypique suggère qu'un effort particulier fut effectué lors de mon arrivée, notamment il me semble par Michel Rosso et Jean-Pierre Boilot, sans oublier bien sûr mon directeur de thèse Philippe Allongue et le directeur du laboratoire François Ozanam. Je remercie également mon jury de thèse, avec mes deux rapporteurs Vincent Maurice et Vincent Repain et mes deux examinateurs Isabelle Braems et François Ozanam.

A titre plus personnel, je remercie les deux autres acteurs principaux de ce travail : Fouad Maroun, mon encadrant au quotidien, et Philippe Allongue, mon directeur de thèse officiel. Ces deux personnes affublées de nombreuses responsabilités m'ont apporté un soutien permanent dans mon travail. Malgré mes errances, ils ont pris sur eux de me former et de maintenir le dialogue sans jamais tomber dans les raccourcis et la facilité. Merci est un mot bien faible ici.

Enfin, je termine ces remerciements par ces « gens » de la vie de tous les jours, qui par une action plus ou moins diffuse contribuent au bon déroulement des choses. A l'échelle du laboratoire, merci à mes confidents (par ordre alphabétique) Blandine, Igor, Lili, Mathis...

Aux thésards/post docs

A Charlotte...



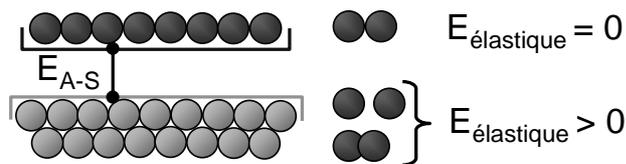
# *Table des matières*

Introduction .....	1
Chapitre 1 – matériel et procédés .....	9
1.1 Montage expérimental.....	9
1.2 Le substrat Au(111).....	10
1.3 Procédures de dépôt .....	16
1.4 Limitations de l'imagerie par STM.....	17
Chapitre 2 – Epitaxie Ni/Au(111) revisitée.....	23
2.1 Introduction .....	23
2.2 Dépôt du nickel .....	26
2.3 Conclusion.....	44
Chapitre 3 – dépôt de métaux nobles sur Ni/Au(111).....	47
3.1 Introduction .....	47
3.2 Dépôt Ag sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111).....	48
3.3 Dépôt Pd sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111).....	53
3.4 Dépôt de Au sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111) .....	61
3.5 Conclusion du chapitre.....	74
Chapitre 4 - Co-dépôts AgNi et AuNi sur Au(111) .....	77
4.1 Introduction .....	77
4.2 Procédures expérimentales .....	79
4.3 Résultats .....	81
4.4 Discussion .....	88
4.5 Conclusion.....	91
Chapitre 5 – Conclusion générale .....	95
Annexe - Dépôt Ag/Au (111)-(22x√3).....	99
A.1 Introduction .....	99
A.2 Résultats .....	101
A.3 Discussion .....	104
A.4 Conclusion.....	106



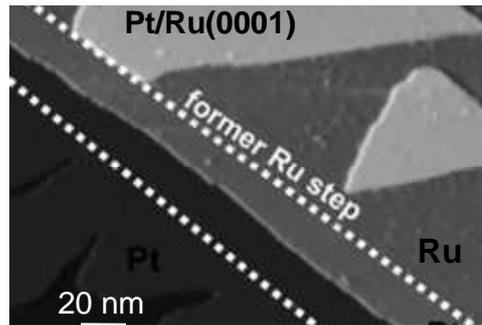
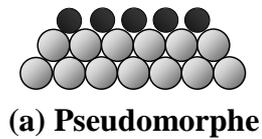
# Introduction

Les films ultraminces atomiquement plans d'épaisseur de un à quelques plans atomiques présentent une structure électronique particulière, différentes de celle des matériaux massifs. Celle-ci rend les films ultraminces intéressants notamment pour les applications technologiques que sont la catalyse [1,2,3] et le magnétisme [4,5,6]. Ces nouvelles propriétés sont en grande partie dues à la microstructure des couches, elle-même étant influencée par la présence du substrat. En effet, la façon dont les atomes s'organisent (paramètre de maille, orientation cristalline...) peut être très différente de celle observée dans les matériaux massifs à cause de la grande proportion d'atomes aux interfaces. Si l'on considère un plan atomique de A déposé sur un substrat S, la microstructure d'équilibre de A correspond à celle qui minimise la somme des énergies du système : l'énergie d'interaction entre le métal A et le substrat ( $E_{A-S}$ ) ou énergie d'interface, et l'énergie élastique ( $E_{\text{élastique}}$ ) qui est l'énergie qu'il faut fournir pour étirer ou comprimer une liaison atomique A-A par rapport à sa distance d'équilibre dans le matériau massif (Figure 1).  $E_{\text{élastique}}$  intervient dans le cas où les deux paramètres de maille A-A ( $d_{A-A}$ ) et S-S ( $d_{S-S}$ ) sont différents.



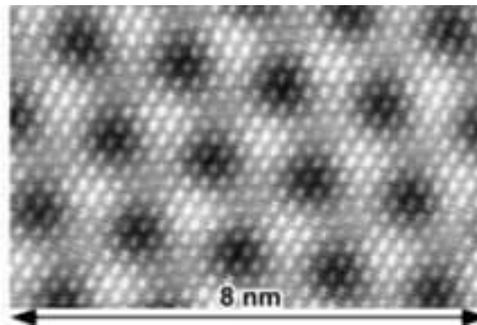
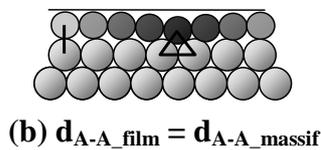
**Figure 1. Energies d'interactions incluses dans le bilan d'énergie des films ultraminces A/S**

Ainsi, de nombreux cas de figure existent. Si  $|E_{A-S}(d_{S-S})| > E_{\text{élastique}}(d_{S-S})$  le film adopte la distance interatomique du substrat (couche pseudomorphe) [7,8,9], comme dans le cas de la de Pt/Ru(0001) (Figure 2a)[9]. A l'inverse, si  $|E_{A-S}(d_{S-S})| < E_{\text{élastique}}(d_{S-S})$ , le film adopte une distance interatomique proche du matériau massif [10,11,12], comme dans le cas de Ag/Ni(111) (Figure 2b) [13]. Dans d'autres cas, la microstructure d'équilibre est plus complexe et présente des réseaux de dislocations partielles organisées [13,14,15]. Enfin, il est également possible que la microstructure d'énergie la plus basse soit obtenue avec la formation d'un alliage de surface A-S, où les atomes A se mélangent par interdiffusion avec les atomes du substrat [16,17,18], comme dans le cas de Ag/Pt(111) (Figure 2c) [18].



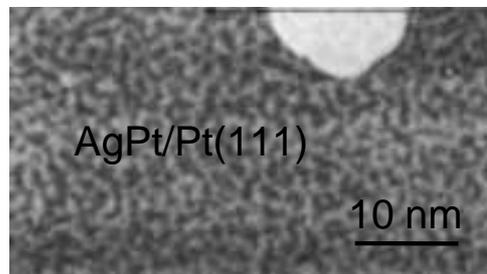
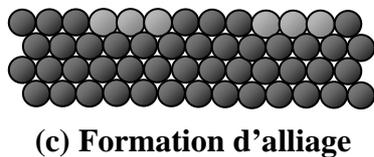
Pt/Ru(0001) [8].  
Pt ~2.5% plus petit que Ru

Des îlots de Pt monoatomiques sans modulation de hauteur et de forme triangulaire se forment sur Ru(0001).



Ag/Ni(111) [12]  
Ni ~13.5% plus petit que Ag

Les atomes de Ag s'adsorbent sur différents sites du substrat de Ni(111) faisant apparaître une modulation de hauteur de période 1.8 nm



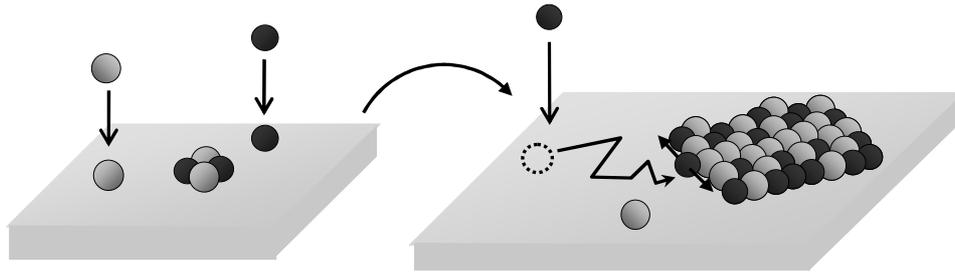
AgPt/Pt(111) [18]  
Pt ~4.5% plus petit que Ag

Mélange à l'échelle du nanomètre d'une phase pur en Ag et d'une phase pur en Pt (contraste claire et sombre) après dépôt et recuit d'une monocouche de Ag sur Pt (111).

Figure 2. Exemples de microstructures possibles pour des films ultraminces de A/S. Les schémas sont associés à des images STM.

Dans le cas des films ultraminces d'alliage métallique AB déposés sur un substrat S, l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  ainsi que l'entropie de configuration  $\Delta S_{mix}$  rentrent en jeu pour déterminer la structure d'équilibre. L'enthalpie de mélange qui est une propriété des alliages massifs s'écrit elle-même en fonction de  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$ , et  $E_{BB}$  via la relation  $\Delta H_{mix} = 2 * E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})$ . Ainsi, la microstructure d'équilibre des alliages minimise le bilan des termes :  $\Delta H_{mix}$ ,  $E_{(A,B)-S}$ ,  $E_{élastique}$  et  $\Delta S_{mix}$ . Ainsi, contrairement aux alliages massifs dont le diagramme de phase est déterminé par  $\Delta H_{mix}$  et  $\Delta S_{mix}$ , les termes supplémentaires dans le cas de couches





**Figure 4. Processus atomiques à la surface du substrat pendant le co-dépôt de A-B/S. Un germe se forme initialement par agrégation des adatoms. Les germes croissent ensuite latéralement pour former des îlots d'alliage.**

Dans cette thèse, nous étudions le co-dépôt électrochimique d'alliages A-B sur un substrat Au(111), où  $A = \{\text{Ni}\}$  et  $B \in \{\text{Au}, \text{Ag}\}$ . A et B sont ici des métaux immiscibles à l'état massif, avec un paramètre de maille très différents, celui de Ni étant  $\sim 13.5\%$  plus petit que Au et Ag. On comparera les résultats à ceux du co-dépôt de deux métaux miscibles Ni et Pd étudié récemment par Alexis Damian [23]. La croissance de films ultraminces avec chacun de ces métaux est assez bien documentée à la fois sous ultravide et en milieu électrochimique. En complément, nous avons étudié la microstructure d'autres types de films ultraminces d'alliages formés par dépôt de  $B \in \{\text{Pd}, \text{Au}, \text{Ag}\}$  sur Ni/Au(111) afin de mieux comprendre la croissance des alliages Ni-B. Enfin, certains résultats obtenus nous ont poussés à étudier l'influence de la reconstruction de Au(111) sur l'épitaxie du nickel et de l'argent.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

- Le premier chapitre décrit le montage expérimental, les procédures de dépôt, et les caractéristiques du substrat.
- Le deuxième chapitre étudie l'épitaxie de Ni/Au(111) en explicitant la microstructure du nickel déposé dans les conditions similaires à celles utilisées pour le dépôt des alliages. L'analyse est conduite en combinant les observations faites à grande échelle et celles réalisées à l'échelle atomique. Ces résultats expérimentaux seront également comparés à de récentes simulations qui combinent Monte Carlo et Dynamique Moléculaires, réalisées dans le cadre d'une collaboration avec Isabelle Braems (ICMMO, Orsay).
- Le troisième chapitre traite du dépôt de métaux nobles sur des films ultraminces de nickel. Ce type de dépôt sera ensuite appelé « dépôt successif ». Nous verrons ainsi comment se modifie la microstructure des couches de nickel et nous la comparerons à l'enthalpie de mélange entre le nickel et les trois métaux nobles utilisés : Au, Ag, Pd.
- Enfin, le quatrième chapitre s'intéressera à la microstructure des alliages Ni-B/Au(111) avec  $B \in \{\text{Au}, \text{Ag}\}$  et à son évolution en fonction de l'enthalpie de mélange entre Ni et B et de la vitesse de dépôt.

L'annexe à la fin du manuscrit traite de l'épitaxie en milieu électrochimique de Ag sur la surface reconstruite de Au(111).

## Références

- 1** L.A. Kibler, *Dependence of electrocatalytic activity on film thickness for the hydrogen evolution reaction of Pd overlayers on Au(111)*, *Electrochimica Acta*, 2008, V 53, P 6824, doi : 10.1016/j.electacta.2008.01.097
- 2** J.G. Chen, C.A. Menning and M.B. Zellner, *Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties*, *Surface Science Reports*, 2008, V 63, P 201, doi : 10.1016/j.surfrep.2008.02.001
- 3** F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *The Role of Atomic Ensembles in the Reactivity of Bimetallic Electrocatalysts*, *Science*, 2001, V 293, P 1811, doi : 10.1126/science.1061696
- 4** A. Lehnert, S. Dennler, P. Blonski, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambardella, H. Brune and J. Hafner, *Magnetic anisotropy of Fe and Co ultrathin films deposited on Rh(111) and Pt(111) substrates: An experimental and first-principles investigation*, *Physical Review B*, 2010, V 82, P 094409, doi : 10.1103/PhysRevB.82.094409
- 5** L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J.E. Schmidt, C. Chappert and P. Allongue, *Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers*, *Physical Review B*, 2001, V 63, P 104419, doi : 10.1103/PhysRevB.63.104419
- 6** Y. Nahas, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, G. Rodary, J. Klein, S. Rousset, H. Bulou and C. Goyhenex, *Dominant Role of the Epitaxial Strain in the Magnetism of Core-Shell Co/Au Self-Organized Nanodots*, *Physical Review Letters*, 2009, V 103, P 067202, doi : 10.1103/PhysRevLett.103.067202
- 7** L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D.M. Kolb, *Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111)*, *Surface Science*, 1999, V 443, P 19, doi : S0039-6028(99)00968-1
- 8** A. Bergbreiter, A. Berko, P.M. Erne, H.E. Hoster and R.J. Behm, *On the origin of Ru bilayer island growth on Pt(111)*, *Vacuum*, 2009, V 84, P 13, doi : 10.1016/j.vacuum.2009.04.001
- 9** E. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, R.J. Behm and O.M. Magnussen, *Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111)*, *Surface Science*, 2004, V 572, P 115, doi : 10.1016/j.susc.2004.07.055
- 10** A. Lachenwitzer, S. Morin, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *In situ STM study of electrodeposition and anodic dissolution of Ni on Ag(111)*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, V 3, P 3351, doi : 10.1039/B103354A
- 11** S. Terada, T. Yokoyama, N. Saito, Y. Okamoto and T. Ohta, *Growth and moiré superstructure of palladium films on Ni(111) studied by STM*, *Surface Science*, 1999, V 433-435, P 657, doi : 10.1016/S0039-6028(99)00138-7
- 12** K. Ait-Mansour and O. Gröning, *Comment on "Ag organisation on Ni(111) surface"*, *Surface Science*, 2010, V 604, P 872, doi : 10.1016/j.susc.2010.01.019
- 13** C. Günther, J. Vrijmoeth, R.Q. Hwang and R.J. Behm, *Strain Relaxation in Hexagonally Close-Packed Metal-Metal Interfaces*, *Physical Review Letters*, 1995, V 74, P 754, doi : 10.1103/PhysRevLett.74.754
- 14** H. Brune, H. Röder, C. Boragno and K. Kern, *Strain relief at hexagonal-close-packed interfaces*, *Physical Review B*, 1994, V 49, P 2997, doi : 10.1103/PhysRevB.49.2997
- 15** W.L. Ling, J.C. Hamilton, K. Thürmer, G.E. Thayer, J. de la Figuera, R.Q. Hwang, C.B. Carter, N.C. Bartelt and K.F. McCarty, *Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001)*, *Surface Science*, 2006, V 600, P 1735, doi : 10.1016/j.susc.2006.01.055
- 16** F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov and I. Stensgaard, *Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming*, *Science*, 1998, V 279, P 1913, doi : 10.1126/science.279.5358.1913

- 17** A. Berko, A. Bergbreiter, H.E. Hoster and R.J. Behm, *From bilayer to monolayer growth: Temperature effects in the growth of Ru on Pt(111)*, Surface Science, 2009, V 603, P 2556, doi : 10.1016/j.susc.2009.05.033
- 18** H. Röder, R. Schuster, H. Brune and K. Kern, *Monolayer-confined mixing at the Ag-Pt(111) interface*, Physical Review Letters, 1993, V 71, P 2086, doi : 10.1103/PhysRevLett.71.2086
- 19** I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot and B. Legrand, *Complete miscibility between different crystallographic structures: Monte Carlo simulations of Cu-Ag deposited on Cu(001)*, Physical Review B, 2006, V 74, P 113406, doi : 10.1103/PhysRevB.74.113406
- 20** J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Léandri, J.M. Gay, G. Le Lay, G. Tréglia, B. Aufray, O. Bunk and R.L. Johnson, *Ordered surface alloy formation of immiscible metals: The case of Pb deposited on Ag(111)*, Physical Review B, 2005, V 72, P 155424, doi : 10.1103/PhysRevB.72.155424
- 21** J.L. Stevens and R.Q. Hwang, *Strain Stabilized Alloying of Immiscible Metals in Thin Films*, Physical Review Letters, 1995, V 74, P 2078, doi : 10.1103/PhysRevLett.74.2078
- 22** G.E. Thayer, V. Ozolins, A.K. Schmid, N.C. Bartelt, M. Asta, J.J. Hoyt, S. Chiang and R.Q. Hwang, *Role of Stress in Thin Film Alloy Thermodynamics: Competition between Alloying and Dislocation Formation*, Physical Review Letters, 2001, V 86, P 660, doi : 10.1103/PhysRevLett.86.660
- 23** A. Damian, F. Maroun and P. Allongue, *Electrochemical growth and dissolution of Ni on bimetallic Pd/Au(111) substrates*, Electrochimica Acta, 2010, V 55, P 8087, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.067





# Chapitre 1 – matériel et procédés

---

1.1 Montage expérimental.....	9
1.2 Le substrat Au(111).....	10
1.2.1 Préparation .....	10
1.2.2 Caractérisation électrochimique.....	10
1.2.3 Microstructure de la surface reconstruite.....	12
1.2.4 Blocage de la reconstruction.....	14
1.3 Procédures de dépôt .....	16
1.4 Limitations de l'imagerie par STM.....	17
1.4.1 Effets électroniques.....	18
1.4.2 Effet de la forme géométrique de la pointe.....	19

---

## 1.1 Montage expérimental

Les dépôts sont réalisés dans la cellule électrochimique du STM. Le montage est schématisé Figure 1. La cellule électrochimique est réalisée en KEL'F. Elle contient environ 200  $\mu\text{l}$  et se monte sur le monocristal d'or en forme de chapeau haut à l'aide d'un plot support. Un fil de platine constitue la contre électrode (il entoure l'échantillon), et le contact avec la référence\* est effectué par un capillaire en téflon connecté à la cellule. Le scanner STM vient se positionner au dessus de la cellule et celui-ci est amovible, permettant un accès aisé à la cellule électrochimique.

Les mesures STM sont effectuées à l'aide d'une pointe en tungstène protégée du milieu électrochimique par un enrobage en cire. Seuls les derniers micromètres de la pointe ne sont pas recouvert de cire et sont en contact avec la solution, ce qui permet d'imager à partir de courants tunnels de l'ordre de 100 pA.

---

\* une électrode mercure / sulfate mercurieux abrégé MSE dont le potentiel est maintenue constant par la réaction  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Hg}_{(\text{liq})} + \text{SO}_4^{2-}$  dans une solution saturée en sulfates. Les potentiels de la pointe et du substrat seront donnée par rapport à cette référence.

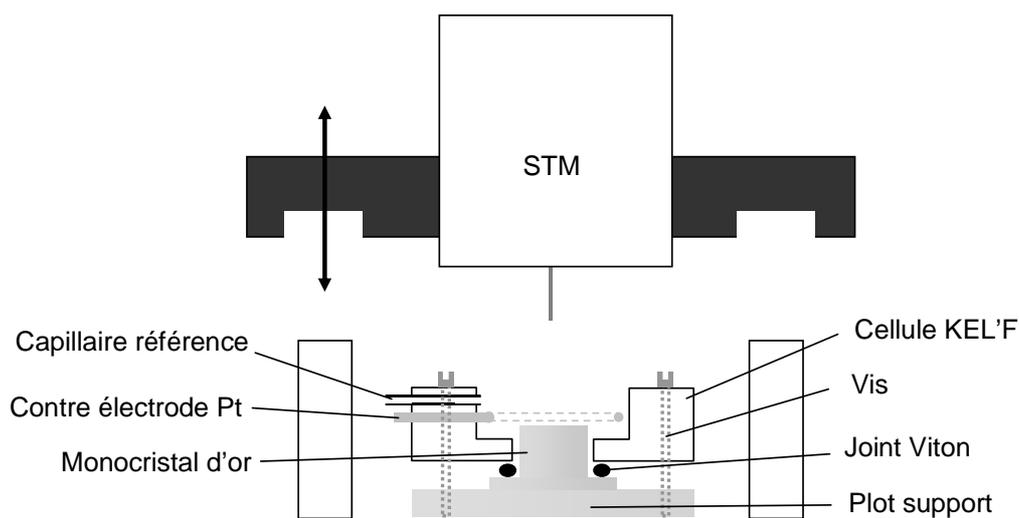


Figure 1. Montage expérimental

## 1.2 Le substrat Au(111)

### 1.2.1 Préparation

Après une procédure initiale visant à éliminer les défauts résultant du polissage mécanique du cristal pour orienter la surface du monocristal suivant le plan (111), la préparation du monocristal avant chaque expérience est la suivante.

i) Le cristal subit un cycle d'oxydation – dissolution de la surface pour enlever les pollutions métalliques issues des dépôts précédents. L'oxydation de l'or est réalisée par électrochimie en immergeant pendant  $\sim 10$ s la surface dans une solution de 1 M  $\text{HClO}_4$  tout en appliquant +3V entre l'or et une contre électrode en platine. La couche d'oxyde formée est ensuite dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique [ $\text{HCl}$  (37%) :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ ].

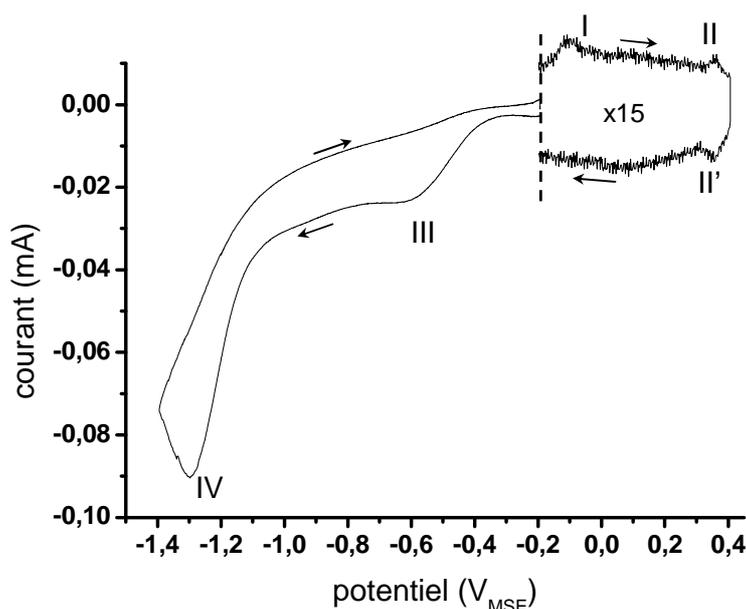
ii) le cristal est recuit dans la flamme pour éliminer les pollutions organiques et élargir les terrasses (111). Sur une plaque en pyrex, le recuit est effectué pendant 1 – 2 min à l'air libre avec une torche produisant une flamme à  $\sim 1300^\circ\text{C}$ , la température de fusion de l'or étant de  $1064.2^\circ\text{C}$ . Le cristal est ensuite laissé à l'air libre jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante.

### 1.2.2 Caractérisation électrochimique

La Figure 2 montre un voltammogramme obtenu avec le monocristal Au(111) de  $0.2\text{cm}^2$  utilisé pour nos expériences. L'électrolyte est composé de 0.1M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 1mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH  $\sim 3.5$ ) et 1mM  $\text{KCl}$  qui est la solution de base à laquelle nous rajouterons les sels des métaux que l'on souhaitera déposer.

Deux régions peuvent être distinguées : la région de droite avec les pics I et II/II' et la région de gauche avec les pics III et IV.

- La région droite correspond à la surface de l'or polarisée positivement, le potentiel de charge nul de l'or se situant vers  $-0.15V_{MSE}$  [1]. Le pic I correspond à une transition entre deux microstructures différentes du plan d'or en surface du monocristal [1]. Pour des potentiels plus négatifs que le potentiel du pic I la surface est reconstruite et présente une structure  $(22 \times \sqrt{3})$  (voir ci-dessous). Pour les potentiels plus positifs, la surface n'est pas reconstruite et possède la structure dense hexagonale  $(1 \times 1)$  d'un plan  $(111)$  du cristal FCC massif. La transition entre la surface reconstruite et non reconstruite est réversible en fonction du potentiel, mais la l'étape de reconstruction se fait à l'échelle de la minute contrairement à la levée de la reconstruction qui est presque immédiate [2]. Seul le pic correspondant à la levée de la reconstruction est alors observé. Le pic I correspond également au début de l'adsorption des ions sulfates  $SO_4^{2-}$ . Cette adsorption se poursuit jusqu'au pic II, et dans de bonnes conditions, un pic très large est visible entre les pic I et II qui est dû à ce processus d'adsorption des sulfates [1,3]. Les pics II/II' correspondent à une transition de phase ordre/désordre des sulfates adsorbés [4,5].



**Figure 2.** Voltammogrammes de Au(111) obtenus dans  $0.1M K_2SO_4 + 1mM H_2SO_4 + 1mM KCl$ . La partie gauche du graphique est obtenue avec un balayage de  $50mV/s$  et la partie droite  $20mV/s$ . Le temps 0 des deux voltammogrammes se situe à la frontière.

- Les pics III et IV dans le voltammogramme de gauche correspondent respectivement à la réduction de l'oxygène [6] dissous dans la solution et à la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). La réaction de réduction de l'oxygène produit des ions hydroxydes  $OH^-$  et la réaction d'évolution de l'hydrogène réduit les ions hydroniums  $H_3O^+$  en solution pour former du dihy-

drogène. Ces deux réactions ont donc pour effet d'augmenter le pH au voisinage de la surface de l'électrode, ce qui peut être problématique lors de la dissolution des dépôts stabilisés à potentiel de dépôt plus négatif que  $-1.0V_{MSE}$ , comme les dépôts de nickel\* et de cobalt\* utilisés dans ce travail, car les ions hydroxydes s'adsorbent sur les métaux et sont impliqués dans leur oxydation [7]. L'utilisation de solutions plus acides induit un dégagement d'hydrogène lié à HER plus important produisant des bulles qui nuisent à l'imagerie par STM *in situ*, voir au contrôle des vitesses de dépôt.

### 1.2.3 Microstructure de la surface reconstruite

Le cristal d'or orienté (111) possède une surface composée en majorité de grandes terrasses séparées par des marches monoatomiques de hauteur apparente  $2.35 \text{ \AA}$  (Figure 3). La largeur de ces terrasses peut atteindre plus de 300 nm, faisant du cristal d'or un bon support pour l'imagerie en champ proche.

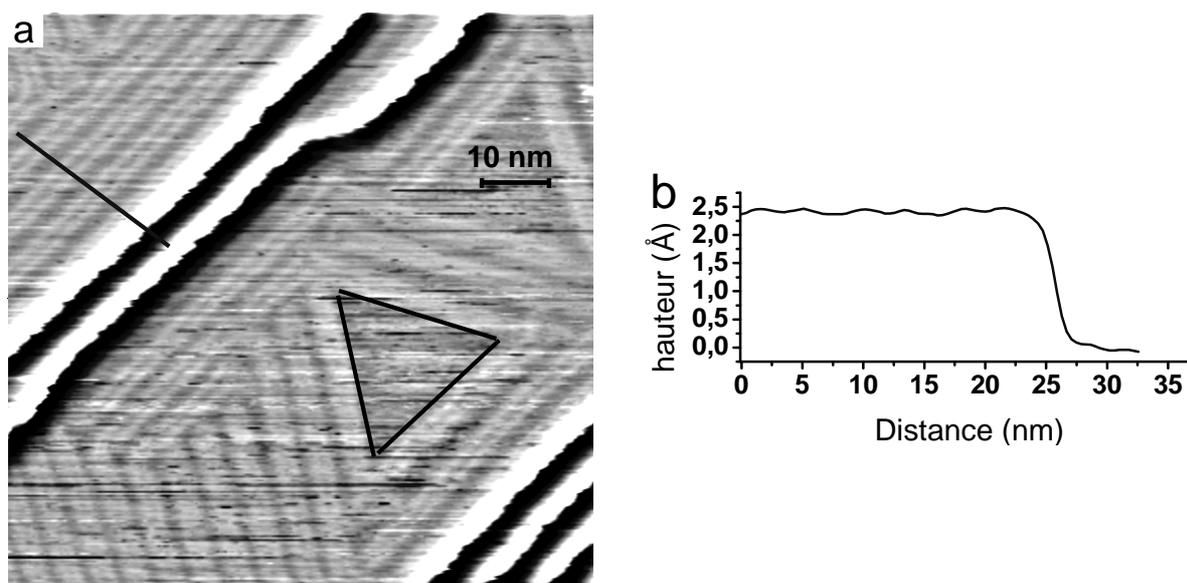


Figure 3. (a) Image STM de la surface (111) d'un monocristal d'or. Image (169 x 169) nm<sup>2</sup> filtrée. Les traits noirs soulignent les directions suivies par les paires de lignes de la reconstruction. (b) Profil de hauteur suivant la ligne bleue montrant la hauteur d'une marche monoatomique.

Après recuit dans la flamme, la surface Au(111) est reconstruite et présente un ensemble de paires de lignes parallèles orientées suivant trois axes équivalents faisant un angle de  $60^\circ$  entre eux (traits noirs Figure 3a). Cette reconstruction correspond à une compression uniaxiale de 4% du dernier plan atomique de l'or selon la direction  $\langle -110 \rangle$  (Figure 4). Ainsi, suivant chaque direction atomique dense  $\langle -110 \rangle$ , pour 21 distances interatomiques de l'avant dernier

\* Dans ce travail les dépôts de nickel et de cobalt sont stabilisés à  $\sim -1.10V_{MSE}$ .

plan correspondent 22 distances du dernier plan situé en surface, d'où la structure  $(22 \times \sqrt{3})$  obtenue.

A cause de la différence de paramètre de maille suivant la direction  $\langle -110 \rangle$  entre l'avant dernier et le dernier plan en surface, les atomes du plan reconstruit occupent successivement des sites creux FCC, des sites pont, des sites creux HCP, et à nouveau les sites ponts du plan atomique sous-jacent. La différence de hauteur entre les sites creux et les sites ponts fait alors apparaître une corrugation de  $0.2 \text{ \AA}$  qui se manifeste sur les images STM par des paires de lignes parallèles suivant la direction  $\langle 11-2 \rangle$  qui est perpendiculaire à la direction  $\langle -110 \rangle$  de la compression. Les paires de lignes sont espacées les unes des autres de  $6.3 \text{ nm}$ , et la distance entre deux lignes d'une même paire est de  $3.6 \text{ nm}$ .

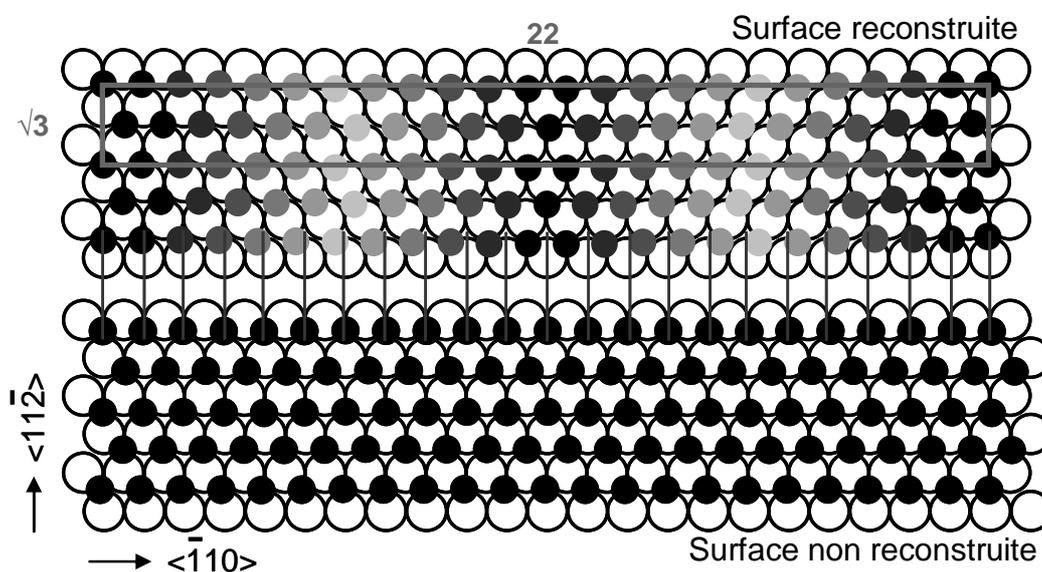


Figure 4. Comparaison  $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$  (en haut) et  $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$  (en bas)

En milieu électrochimique, la reconstruction est maintenue lorsque la surface du cristal est polarisée à un potentiel inférieur à environ  $-0,15 V_{\text{MSE}}$ . Pour des potentiels plus positifs que  $-0,15 V_{\text{MSE}}$ , la reconstruction est levée en quelques secondes [2] et les atomes d'or éjectés du plan de la surface reconstruite se retrouvent sur les terrasses où ils se condensent en formant de petits îlots nanométriques. En présence d'ions chlorures, la mobilité des adatoms d'or est suffisamment grande pour que ces îlots nanométriques disparaissent rapidement par transfert des atomes vers les bords de marches du substrat. Grâce à cela, la transition  $(22 \times \sqrt{3}) \rightarrow (1 \times 1)$  ne s'accompagne d'aucun autre changement que la disparition de la corrugation liée à la structure  $(22 \times \sqrt{3})$ .

Si la transition entre la surface reconstruite  $(22 \times \sqrt{3})$  et la surface non reconstruite  $(1 \times 1)$  est réversible, la reconstruction obtenue par électrochimie est souvent désordonnée car la recons-

truction suit un processus de nucléation-croissance de domaines reconstruits [8] ce qui ne permet pas une bonne organisation des paires de lignes à température ambiante.

### 1.2.4 Blocage de la reconstruction

La reconstruction de Au(111) joue un rôle important dans la nucléation et la croissance de nombreux éléments et en particulier ceux étudiés dans cette thèse [9,10,11]. Le dépôt sur la surface reconstruite de l'or complexifie les études. Deux questions se posent fréquemment : i) quelle était la configuration (orientation, espacement entre les paires de lignes) de la reconstruction avant le dépôt ? ii) est-elle maintenue sous la couche déposée ?

Pour s'affranchir de ces contraintes, nous avons développé une méthode simple permettant de maintenir la surface de l'or non reconstruite lorsque celle-ci est polarisée négativement. Le principe est le suivant : la surface reconstruite étant 4% plus dense que la surface non reconstruite, la transition  $(1 \times 1)$  vers  $(22 \times \sqrt{3})$  nécessite un apport d'atomes d'or. Ces derniers sont créés par détachement depuis les bords de marches. Ils diffusent sur les terrasses et s'insèrent dans le plan de surface pour produire la structure  $(22 \times \sqrt{3})$ . En bloquant les bords de marche du substrat en déposant un autre élément, on empêche ainsi la surface de se reconstruire.

Pour cela, nous utilisons le palladium, qu'il est possible de faire croître sur la surface non reconstruite Au(111) à partir des bords de marche en mode "step flow". Dans une solution d'acide sulfurique contenant du sel  $K_2PdCl_4$ , le dépôt de palladium débute à des potentiels plus positifs que le potentiel de Nernst (Under Potential Deposition, UPD) où deux régimes sont identifiables [12]. Le premier régime apparaît entre  $\sim 0.4$  et  $\sim 0.05 V_{MSE}$  où l'électrode d'or non reconstruite se couvre d'une monocouche complète d'ions  $PdCl_4^{2-}$  suivant une structure proche de  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  (un atome de Pd pour 7 atomes d'or, soit un recouvrement du Pd de 15%). Dans le deuxième régime entre  $\sim 0.01 V_{MSE}$  et  $\sim 0.08 V_{MSE}$ , cette couche d'ions se réduit au niveau des marches du substrat pour former une couche de Pd métallique  $(1 \times 1)$  pseudomorphe du substrat. La fin du domaine UPD se situe à  $0.01 V_{MSE}$ , potentiel à partir duquel la croissance d'une seconde couche commence.

Grâce à la transition  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ \rightarrow (1 \times 1)$ , il est donc possible de déposer du palladium sur tous les bords de marches du substrat en gardant le recouvrement du palladium proche de 15%.

Le principe du blocage est schématisé Figure 5.

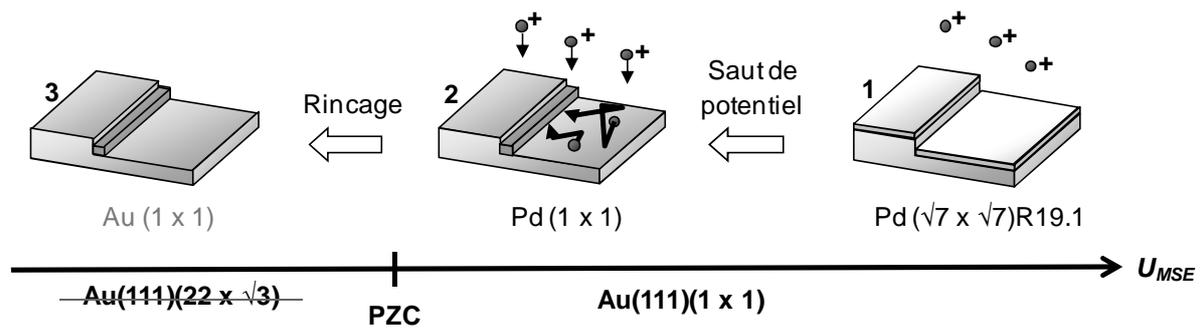


Figure 5. Principe du blocage cinétique de la reconstruction de Au(111) par un dépôt UPD de palladium.

Dans les chapitres à venir, le dépôt de palladium pour bloquer la reconstruction sera toujours effectué de la manière suivante :

- i) immersion du cristal à  $+0.3V_{MSE}$  dans la solution support contenant 0.1 M  $K_2SO_4$  + 1mM  $H_2SO_4$  + 1mM KCl. Le chlore permet le mûrissement rapide des îlots créés lors de la levée de la reconstruction.
- ii) rinçage de la cellule électrochimique avec la solution contenant le palladium : 0.1 M  $H_2SO_4$  + 10 $\mu$ M  $K_2PdCl_4$ . La monocouche  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1$  se met en place.
- iii) saut de potentiel depuis  $0.3V_{MSE}$  jusqu'à  $0V_{MSE}$ . La monocouche  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1$  se réduit pour former des îlots de palladium (1x1).
- iv) Après ~10 secondes, le rinçage de la cellule électrochimique par la solution support arrête le dépôt à potentiel constant.

Le résultat de la méthode est montré Figure 6 pour un dépôt de palladium effectué 400 secondes au lieu de 10. Nous avons choisi cette expérience un peu différente de la routine décrite ci-dessus pour la bonne résolution des images. Les îlots de palladium se distinguent facilement des terrasses d'or du substrat par leur hauteur apparente et leur forme. Bien que l'image ait été enregistrée à  $-0.8V_{MSE}$ , la reconstruction n'est visible nulle part, même à fort contraste (cadre blanc Figure 6).

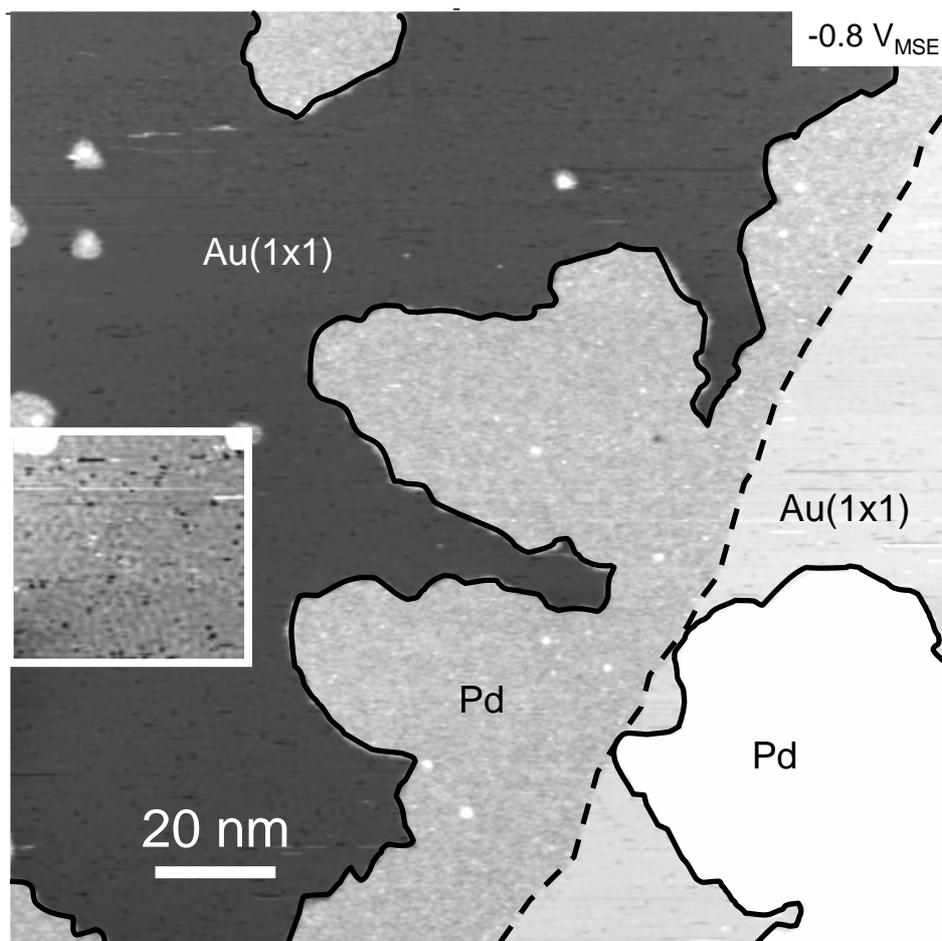


Figure 6. Image STM ( $160 \times 160$ ) nm<sup>2</sup> d'un dépôt de palladium réalisé à  $0V_{MSE}$  pendant 400s.

De plus, d'après la forme irrégulière des îlots de palladium, on voit ici que la mobilité du palladium en bord de marche est faible. Le dépôt de palladium n'émet donc pas d'adatoms susceptibles d'interférer avec l'élément que l'on souhaite étudier, et la morphologie obtenue immédiatement après le dépôt du palladium est figée.

### 1.3 Procédures de dépôt

Tout dépôt par électrochimie se déroule au moins en deux étapes : l'initiation du dépôt et l'arrêt du dépôt. Le potentiel de Nernst étant une grandeur propre à chaque couple redox, il est peu probable lors d'un codépôt qu'il soit possible de trouver un potentiel de stabilisation tel qu'il n'y est ni dépôt, ni dissolution d'aucun des métaux. En conséquence, le seul moyen d'arrêter le dépôt sans dissoudre la couche déposée est de réduire jusqu'à zéro la concentration d'ions tout en maintenant le potentiel plus négatif que les potentiels de Nernst. Dans notre cas, nous y parvenons en remplaçant la solution de dépôt par une solution équivalente mais ne contenant pas les sels des métaux déposés. L'échange est effectué à la main avec une pi-

pette ayant environ la contenance de la cellule électrochimique. Celui-ci est efficace en une dizaine de secondes mais provoque initialement une convection qui peut être source d'incertitudes sur les quantités de matières déposées ainsi que sur les vitesses de dépôts pour les dépôts de courte durée.

Deux routines de dépôt ont été utilisées dans cette thèse en fonction du type de surface (passivée par le palladium ou pas). Dans les deux cas, la première étape consiste toujours en l'immersion du cristal d'or dans une solution « blanche », sans ions métalliques.

La routine de dépôt sur Au non passivé par le palladium n'a été utilisée que pour les alliages NiAu. En l'absence de blocage, la solution blanche est échangée avec la solution de dépôt tout en maintenant le potentiel de l'électrode à une valeur suffisamment positive pour éviter tout dépôt, ici  $+0.4V_{MSE}$ . Une rampe de potentiel de quelques secondes jusqu'à  $0.0V_{MSE}$  est alors effectuée pour atteindre un régime où la vitesse de dépôt de l'or est contrôlée par la diffusion des ions  $AuCl_4^-$  en solution. Cela permet d'obtenir une vitesse de dépôt de l'or constante pendant le dépôt de l'alliage. Comme l'or se dépose en mode « step flow » avant l'alliage, il n'altère pas la morphologie du substrat. Un saut de potentiel est ensuite effectué dans un domaine de potentiel où à la fois le nickel et l'or se déposent. Les alliages AuNi présentés dans ce travail ont été déposés à  $-1.24V_{MSE}$ . Le dépôt dure typiquement quelques dizaines de secondes et est ensuite stoppé en rinçant à la pipette la cellule électrochimique par une solution blanche.

La routine de dépôt sur Au(111) passivé par le palladium consiste en l'injection des ions métalliques directement au potentiel de dépôt. L'injection est réalisée en une seule passe, à la main et avec une pipette de même contenance que la cellule électrochimique. Le dépôt est arrêté en rinçant à la pipette la cellule électrochimique avec une solution blanche.

## 1.4 Limitations de l'imagerie par STM

L'imagerie par STM est très puissante pour l'étude des films ultraminces où tous les atomes sont situés à la surface du substrat. Elle permet de caractériser la microstructure des films à plusieurs échelles pertinentes : du nanomètre (voire de l'atome) pour déterminer l'ordre local chimique jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres pour déterminer les longueurs de diffusion des adatoms sur le substrat. Dans les expériences qui seront présentées dans les chapitres suivants, des couches de compositions hétérogènes à l'échelle de quelques nanomètres seront caractérisées par des analyses en termes de surfaces occupées et de concentrations par unité de surface de certains éléments visibles dans la topographie des couches (îlots, inclu-

sions...). Cependant ces mesures sont entachées d'incertitudes liées à la mesure par pointe de la topographie. Nous présentons ci-dessous les difficultés que nous avons rencontrées lors de ces mesures, toutes ayant pour origine « l'état » (forme géométrique, structure électronique) de la pointe en tungstène.

#### 1.4.1 Effets électroniques

La hauteur apparente d'une région dépend de densité d'états électroniques proche du niveau de Fermi et du travail de sortie des électrons de i) la pointe STM, ii) la référence des hauteurs (le plus souvent le substrat d'or), iii) de la région imagée. Lors de l'imagerie *in situ* en solution, ces deux propriétés physiques dépendent de la composition de la solution qui varie un peu d'une expérience à l'autre car les solutions sont presque quotidiennement renouvelées. A cela s'ajoute également les réactions chimiques parasites comme HER qui modifie le pH et produit du dihydrogène, et les pollutions de la pointe potentiellement émergée à plusieurs reprises durant les expériences.

Nous montrons Figure 7 un exemple où des inclusions d'or sont présentes dans une couche de nickel présentant une modulation de hauteur de symétrie hexagonale. Ces inclusions d'or apparaissent plus hautes que les maxima de la corrugation de la couche de nickel ce qui permet de les repérer. Cependant, la différence de hauteur entre certaines inclusions d'or et les maxima de la corrugation du nickel est très faible et certaines inclusions sont difficilement visibles. Deux images de la même région sont montrées Figure 7 où l'état de la pointe a changé lorsque le potentiel de la pointe a été modifié. On voit ainsi que certaines inclusions (flèches blanches) seraient passées inaperçues sans le deuxième passage. La conséquence de ces difficultés d'identification est un bruit non quantifiable perturbant les mesures de densité de ces inclusions.

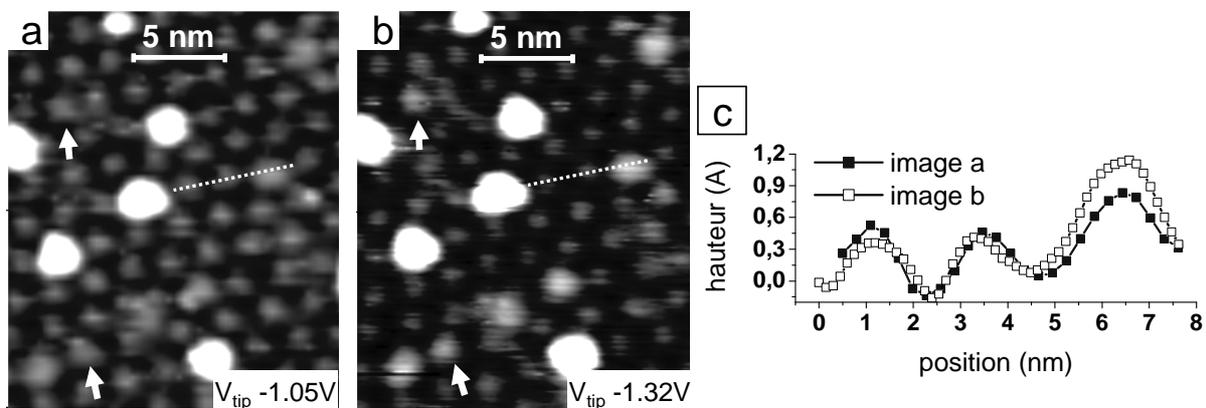


Figure 7. Inclusions d'or dans une couche de nickel. (a) (b) images STM ( $22 \times 19$ ) nm<sup>2</sup> montrant la même zone du dépôt pour deux passages différents avec une pointe polarisée à (a)  $-1.05V_{MSE}$  et (b)  $-1.32V_{MSE}$ . Il y a environ 20 minutes d'écart entre les deux images et d'autres régions du dépôt ont été balayées entre temps. Les traits blancs indiquent les lignes utilisées pour les profils reportés en (c).

De même, la valeur mesurée du recouvrement ou du diamètre des inclusions est alors variable d'une image à l'autre.

### 1.4.2 Effet de la forme géométrique de la pointe

La forme de la pointe et en particulier sa taille a pour nous deux conséquences importantes lors de la caractérisation de petits îlots dont la taille inférieure à quelques nanomètres de diamètre.

La première conséquence est un élargissement de ces îlots par convolution avec la pointe (Figure 8a), ce qui rend la mesure de la quantité de matière qu'ils représentent difficile. La difficulté intervient au moment de choisir un seuil pour mesurer la surface des îlots. Cela crée de petites erreurs sur chaque îlot qui sont ensuite amplifiées par leur nombre. La Figure 8b montre un exemple de mesure du recouvrement de petits îlots d'or.

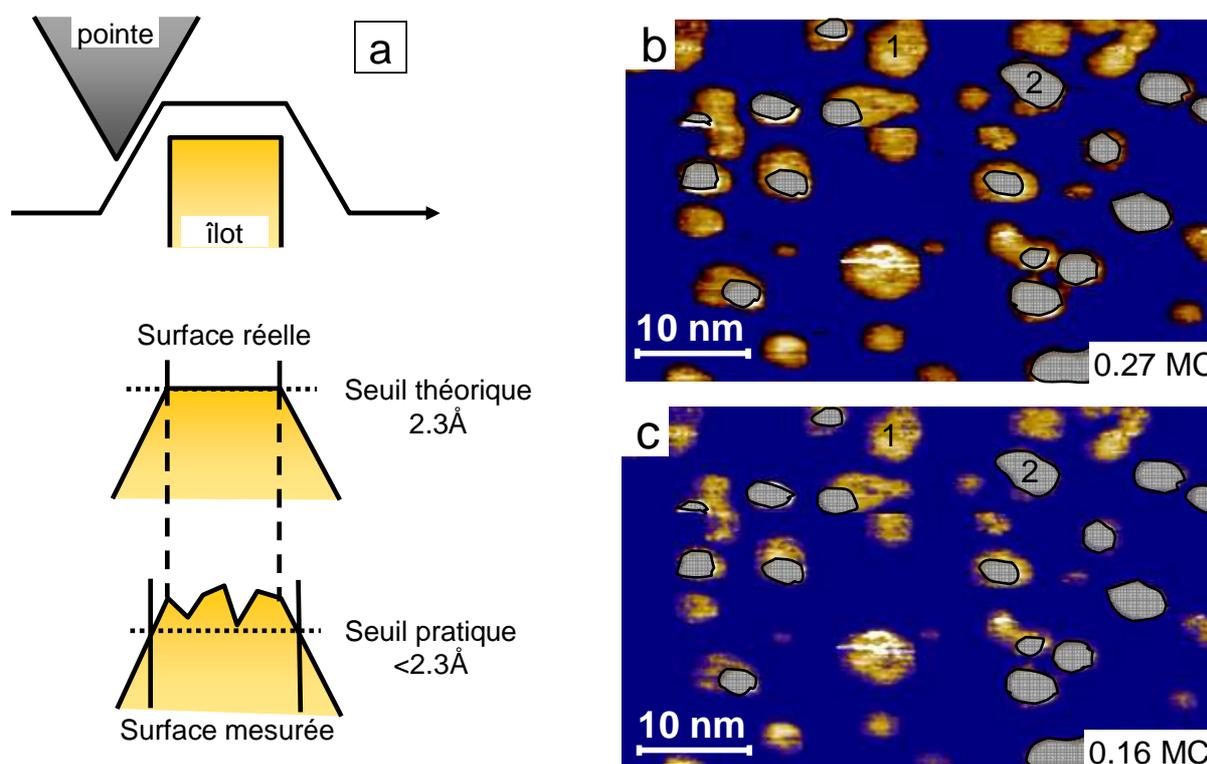


Figure 8. Mesure de la couverture d'îlots d'or. (a) schéma décrivant l'élargissement du diamètre des îlots par convolution avec la pointe. A cause du bruit de la mesure, il faut utiliser un seuil de hauteur plus bas que le seuil théorique pour pouvoir mesurer le recouvrement. (b) (c) images STM ( $50 \times 31$ ) nm<sup>2</sup> d'îlots d'or sur de l'or. Les régions grises cachent des îlots bi-atomiques (c). Les régions non bleutées constituent la surface mesurée au seuil utilisé. La pointe est légèrement double et provoque un ombrage systématique sur la partie gauche des îlots d'or. L'image (c) montre le seuil minimum à appliquer pour ne pas mesurer ces parties ombragées. Dans (c) le seuil est  $0.6 \text{ \AA}$  plus haut que dans (b), ce qui exclut des pixels à l'intérieur des îlots. Le recouvrement mesuré sur l'image (b) est de 0.27MC et de 0.16MC sur l'image (c).

La deuxième conséquence porte sur la hauteur apparente des îlots. Celle-ci apparaît lorsque leur diamètre est trop petit (inférieur à  $\sim 2$  nm). On observe alors une dépendance entre la hauteur des îlots et leur diamètre (Figure 9).

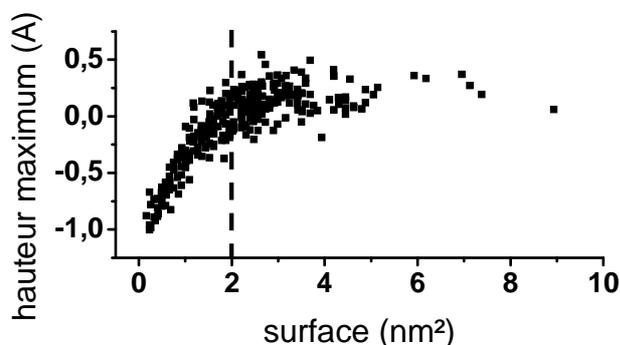


Figure 9. Dépendance de la hauteur d'îlots d'or sur Au(111) vis-à-vis de leur diamètre. L'échelle des hauteurs n'a pas de référence.

De plus, étant donné que la taille des îlots se répartit de part et d'autre de ce seuil à 2nm, la mesure du recouvrement est encore plus affectée que sur la Figure 8 : si l'on applique un seuil de mesure adapté aux îlots les plus larges, les petits îlots qui apparaissent moins hauts vont alors passer sous le seuil de mesure et ne seront pas pris en considération. Inversement, si le seuil est à la mesure des plus petits, on va alors nettement surestimer le recouvrement des plus gros à cause de leur élargissement par la pointe.

## Références

- 1 D.M. Kolb, *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces*, Progress in Surface Science, 1996, V 51, P 109, doi: 10.1016/0079-6816(96)00002-0
- 2 J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport and H.S. Isaacs, *In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption*, Physical Review B, 1992, V 46, P 10321, doi : 10.1103/PhysRevB.46.10321
- 3 T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahasi, J.i. Mizuki and K. Uosaki, *Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In Situ Surface X-ray Scattering*, The Journal of Physical Chemistry C, 2007, V 111, P 13197, doi : 10.1021/jp072601j
- 4 K.-i. Ataka and M. Osawa, *In Situ Infrared Study of Water 'Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions*, Langmuir, 1998, V 14, P 951, doi : 10.1021/la971110v
- 5 G.J. Edens, X. Gao and M.J. Weaver, *The adsorption of sulfate on gold(111) in acidic aqueous media: adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscope*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, V 375, P 357, doi : 10.1016/0022-0728(94)03420-6
- 6 H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction at epitaxially grown Pd thin layers of various thickness on Au(111) and Au(100)*, Electrochimica Acta, 2000, V 45, P 3305, doi : 10.1016/S0013-4686(00)00440-0
- 7 B.E. Conway, *Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process*, Progress in Surface Science, 1995, V 49, P 331, doi : 10.1016/0079-6816(95)00040-6

- 8 N.J. Tao and S.M. Lindsay, *Kinetics of a potential induced (22 x 1) to (1 x 1) transition of Au(111) studied by in situ scanning tunneling microscopy*, Surface Science, 1992, V 274, P L546, doi : 10.1016/0039-6028(92)90520-G
- 9 F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *In situ STM study of the electrodeposition and anodic dissolution of ultrathin epitaxial Ni films on Au(111)*, Physical Review B, 1997, V 56, P 12506, doi : 10.1103/PhysRevB.56.12506
- 10 C.S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni and C.E. Bottani, *Direct observation of the basic mechanisms of Pd island nucleation on Au(111)*, Physical Review B, 2009, V 79, P 195402, doi : 10.1103/PhysRevB.79.195402
- 11 M.M. Dovek, C.A. Lang, J. Nogami and C.F. Quate, *Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B, 1989, V 40, P 11973, doi : 10.1103/PhysRevB.40.11973
- 12 L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D.M. Kolb, *Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111)*, Surface Science, 1999, V 443, P 19, doi : S0039-6028(99)00968-1



# Chapitre 2 – Epitaxie Ni/Au(111) revisitée

---

2.1 Introduction .....	23
2.2 Dépôt du nickel .....	26
2.2.1 Résultats.....	26
i) Dépôt de Ni sur Au(111) en cours de reconstruction .....	26
ii) Dépôt de Ni sur PdAu(111)).....	28
2.2.3 Discussion.....	33
i) Influence de la structure atomique du substrat sur la nucléation.....	33
ii) Influence de la structure atomique du substrat sur la formation d’alliage de surface Ni/Au.....	34
iii) Maille unitaire du moiré .....	36
iv) Origine de la distribution asymétrique des hauteurs de la corrugation moiré ordonnée.....	37
v) Modélisation de la structure atomique Ni/Au(111) .....	39
vi) Energie d’adsorption Ni/Au(111) : Effet de la superstructure moiré sur la croissance et la dissolution du nickel.....	40
2.3 Conclusion.....	44

---

## 2.1 Introduction

Dans la littérature, l'épitaxie du nickel est connue à la fois sous vide et en milieu électrochimique mais uniquement sur la surface reconstruite de Au(111) [1,2,3,4,5,6]. Dans l'ultraviolet [1,2,3], le dépôt commence par une étape de substitution (place exchange) d'un atome d'or par un atome de nickel au niveau des coudes de la reconstruction (là où des dislocations coins de surface sont présentes à l'échelle atomique, Figure 1a). Ce processus s'arrête après saturation des sites disponibles et est suivi d'une nucléation préférentielle d'îlots à l'endroit même où sont insérés les premiers atomes de nickel dans la surface d'or (Figure 1b). La croissance des germes est ensuite 2D. Il en résulte un arrangement périodique d'îlots (Figure 1b). Chaque îlot possède une morphologie de surface particulière comme le montre la Figure 1c. Après avoir écarté la possibilité que cette corrugation provienne de la structure électronique des îlots, les auteurs ont conclu que ces îlots sont constitués d'un alliage de surface or-nickel [1]. La formation d'un alliage en surface alors même que le nickel et l'or sont immiscibles a été

expliquée en termes d'énergie de surface, celle du nickel étant plus élevée que celle de l'or. Ni la microstructure, ni la composition des îlots n'ont pu être déterminées.

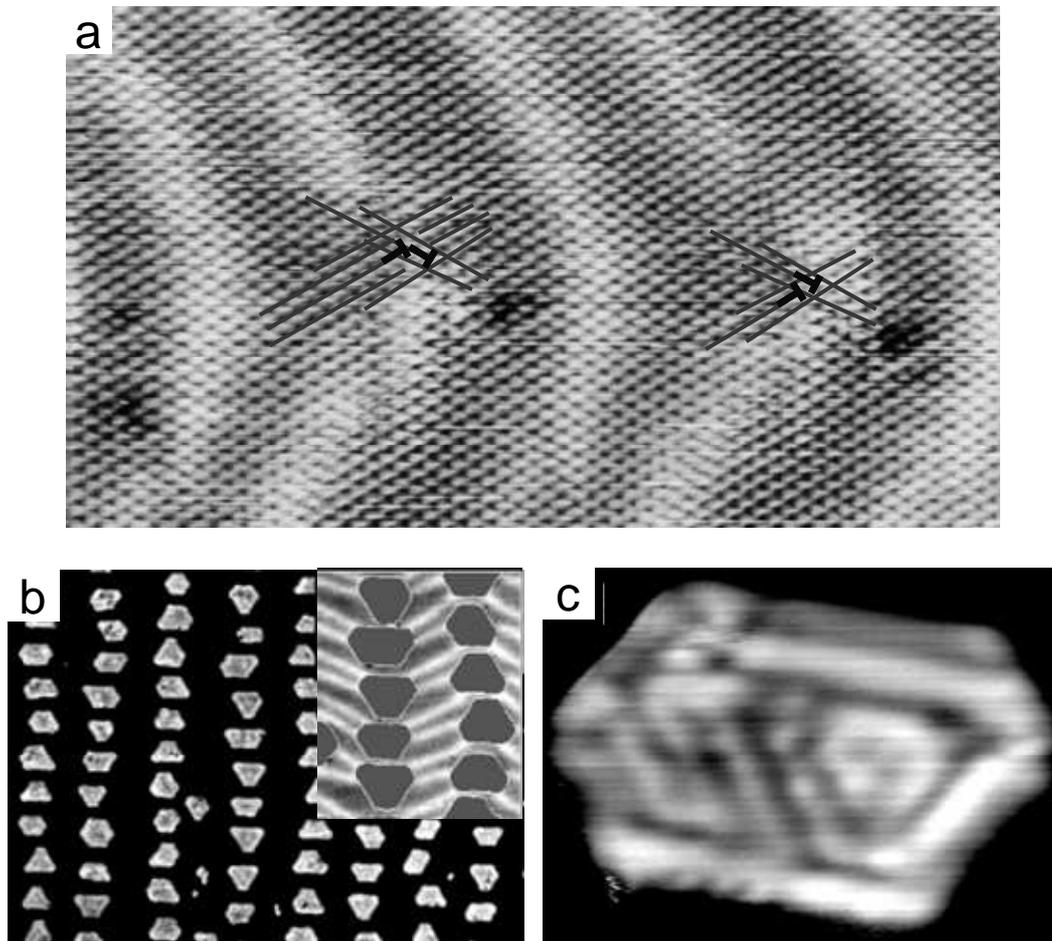


Figure 1. (a) image STM (15 x 8.3) nm<sup>2</sup> adaptée de [6] (b) image STM (90 x 70) nm<sup>2</sup> montrant la morphologie du dépôt de Ni lorsque le recouvrement augmente. L'insert révèle le lien entre la forme des îlots et l'orientation du coude. (c) image STM (6.7 x 4.8) nm<sup>2</sup> montrant la corrugation des îlots. Les images b et c proviennent de [1].

En milieu électrochimique, le phénomène de place exchange or-nickel est également observé (Figure 2a) aux coudes de la reconstruction ( $22 \times \sqrt{3}$ ). A la surtension seuil pour déposer le nickel (80 mV), la nucléation des îlots de nickel se fait préférentiellement aux endroits où les premiers atomes de nickel sont insérés. Pour une surtension de 100 mV, la nucléation s'effectue principalement depuis les bords de marche du substrat et le nickel forme des «aiguilles» (Figure 2b) qui croissent perpendiculairement aux lignes de la reconstruction de la surface d'or (parallèlement à la direction  $\langle 1-10 \rangle$ , c'est-à-dire dans la direction où le dernier plan atomique de l'or est comprimé de 4%). Au fur et à mesure de leur croissance, les aiguilles finissent par coalescer et former des îlots 2D. Ceux-ci présentent une corrugation quasi périodique de symétrie hexagonale (insert Figure 2c), alors que les aiguilles apparaissent lisses.

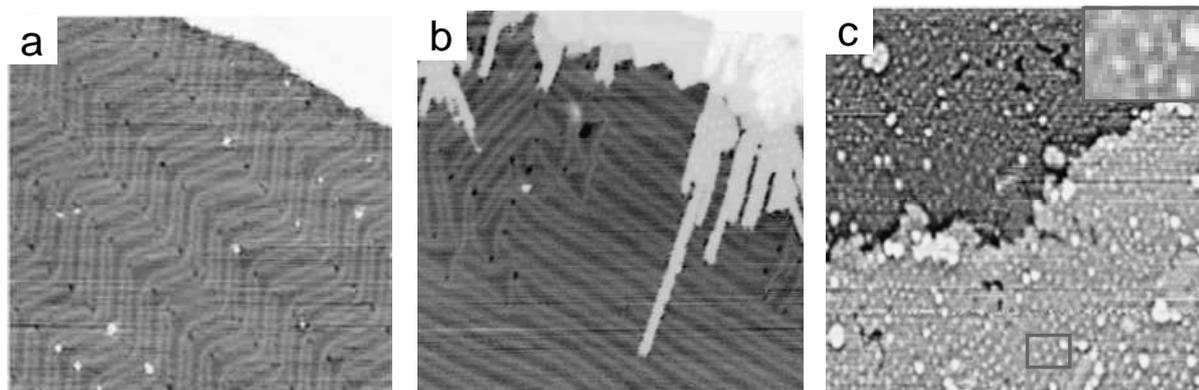


Figure 2. (a) image STM in situ ( $105 \times 105$  nm<sup>2</sup>) montrant le processus de substitution suivi de la nucléation du nickel. (b) image STM in situ ( $76 \times 76$  nm<sup>2</sup>) montrant la croissance des aiguilles. (c) image STM in situ ( $90 \times 90$  nm<sup>2</sup>) montrant la morphologie d'une couche complète. L'insert est un agrandissement du cadre bleu. Images d'après [4].

Un modèle de microstructure a été proposé pour ces deux types d'îlots. Au sein des aiguilles (Figure 3a) les atomes de nickel sont arrangés suivant un réseau hexagonal déformé de manière uniaxiale (+10% dans le sens de la longueur des aiguilles). Dans cette direction, la distance interatomique Ni-Ni est la même que la distance interatomique de l'or compressée de 4% (soit  $2.88 \times 0.96 = 2.76$  Å, Figure 3a).

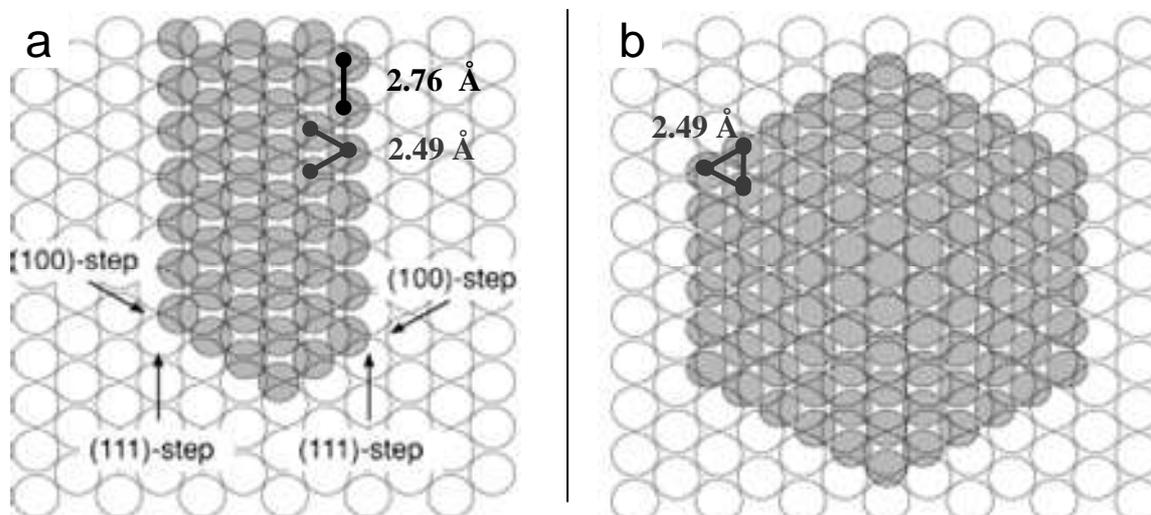


Figure 3. (a) modèle de sphères dures décrivant la microstructure des aiguilles de nickel. (b) modèle de sphères dures pour des îlots compacts. Les schémas ont été adaptés de la référence [4].

Dans les deux autres directions denses du réseau hexagonal du nickel épitaxié, le nickel n'adopte pas la distance interatomique Au-Au et garde la distance Ni-Ni du nickel massif. Sous les aiguilles, la reconstruction du substrat est maintenue. Au sein des îlots 2D, les atomes de nickel sont arrangés selon un réseau hexagonal (Figure 3b). La corrugation hexagonale des îlots compacts provient d'un effet de moiré (Figure 3b) associé à la différence entre

le paramètre de maille de la monocouche de nickel et la surface d'or. La période du moiré  $\sim 21$  Å a permis de déduire la distance Ni-Ni dans la couche est 2.52 Å contre 2.49 Å pour le nickel (111) massif. Le modèle de la Figure 3b montre que les atomes du nickel occupent une grande variété de sites atomiques, depuis les sites correspondant aux creux de la dernière couche d'or jusqu'aux sites au sommet d'un atome de cette couche. Ce modèle suppose que la reconstruction de surface est détruite sous le nickel, ce qui a été confirmé par une autre étude STM [5].

## 2.2 Dépôt du nickel

### 2.2.1 Résultats

#### i) Dépôt de Ni sur Au(111) en cours de reconstruction

La Figure 4a montre un dépôt de Ni ( $\theta_{\text{Ni}} = 0.45$ ) réalisé en 20s par l'application d'un échelon de potentiel depuis  $0V_{\text{MSE}}$  (surface non reconstruite) jusqu'à  $-1.24V_{\text{MSE}}$ . Le dépôt est ensuite arrêté en échangeant la solution de dépôt par l'électrolyte support ne contenant pas les ions nickel. Pendant cette opération, l'échantillon est maintenu au potentiel de  $-1.24V_{\text{MSE}}$ . On rappelle que l'échelon de potentiel appliqué induit simultanément la transition de surface  $(1 \times 1) \rightarrow (22 \times \sqrt{3})$  et le dépôt de nickel.

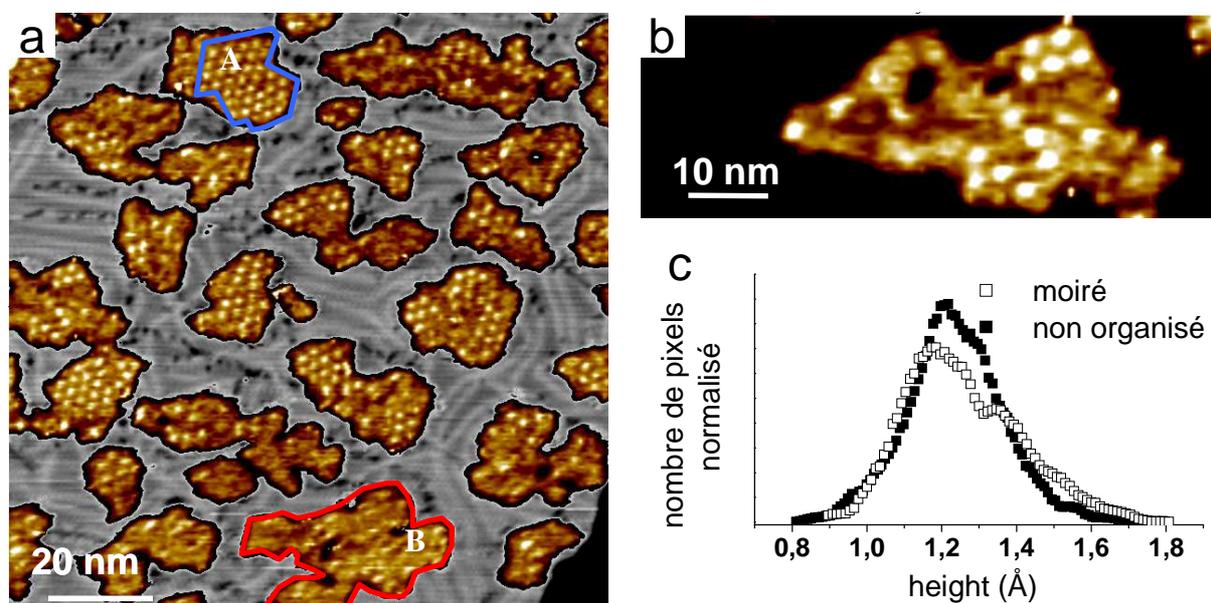


Figure 4. (a) image STM ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> d'une couche incomplète de Ni déposée à  $-1.24 V_{\text{MSE}}$  sur Au(111) initialement non reconstruit. La corrugation moiré hexagonale (région entourée en bleu) coexiste avec une corrugation désordonnée (région entourée en rouge). (b) image STM ( $43 \times 31$ ) nm<sup>2</sup> montrant la topographie d'un îlot dont la corrugation est désordonnée. (c) histogramme des hauteurs des régions avec une corrugation moiré (carrés vides) ou désordonnée (carrés pleins). Chaque histogramme est réalisé à l'aide de toute la surface disponible pour chaque type de corrugation sur l'image a.

Le dépôt Figure 4a est constitué d'îlots de nickel de 10 – 20 nm de largeur. Leur topographie présente par endroit un moiré de symétrie quasi hexagonale (ex. îlot « A » pourtour bleu Figure 4a) alors que la corrugation est majoritairement non ordonnée (ex. îlot « B » pourtour rouge). Les zones comme celle entourée en bleu (corrugation quasi hexagonale) représentent dans cette expérience 15% de la surface totale des îlots de nickel. La hauteur apparente des maxima de cette corrugation est de  $\sim 1.6 \text{ \AA}$  et la hauteur apparente des vallées vaut  $\sim 1.0 \text{ \AA}$  par rapport à la surface Au(111). La distance entre deux maxima vaut ici  $\sim 2.2 \text{ nm}$ . Lorsque la corrugation est désordonnée, les îlots de nickel donnent l'impression visuelle d'être très « plats ». Il est intéressant de comparer l'histogramme des hauteurs des deux régions entourées de la Figure 4a. La Figure 4c montre que l'histogramme de la corrugation moiré est asymétrique et s'étale entre de 0.8 et 1.7  $\text{ \AA}$  alors que l'histogramme de la corrugation désordonnée est presque symétrique. Le maximum de l'histogramme se situe néanmoins autour de 1.2  $\text{ \AA}$  dans les deux cas.

Concernant la microstructure du substrat non recouvert par le nickel, la Figure 4a montre clairement que la surface de l'or est reconstruite même si celle-ci est désordonnée. Pour rappel, la surface n'était pas reconstruite au temps zéro juste avant d'initier le dépôt de nickel. Il ne faut pas non plus oublier que l'état de la reconstruction de la surface sur cette image peut aussi être en partie le résultat de la polarisation prolongée de l'échantillon au potentiel de -1.15 V, après le dépôt. Des petites dépressions sont visibles dans le plan de la surface d'or.

Pour essayer d'obtenir des informations supplémentaires sur la microstructure du substrat sous les îlots de nickel, nous avons dissout la couche de nickel. La Figure 5 présente deux images enregistrées avant et pendant la dissolution de la couche de Ni à  $-1.0V_{MSE}$  qui est le potentiel seuil de la dissolution. On observe une dissolution du nickel depuis les bords de marche des îlots. L'impression visuelle laissée par la comparaison des Figure 5a et b (voir en particulier dans la moitié inférieure de l'image 5b car la direction de balayage lent de la pointe est orientée vers le bas) est que les parties d'îlots avec la corrugation ordonnée ne semblent pas mieux résister à la dissolution que les parties sans corrugation (Figure 5c). Il s'est avéré très difficile de quantifier les vitesses de dissolution des différentes régions. Il est seulement possible d'estimer la vitesse moyenne de dissolution de l'ensemble de la monocouche autour de  $\sim 0.15 \text{ MC/min}$ . En outre, on peut constater que la dissolution de certains îlots de nickel sans corrugation laisse clairement apparaître des dépressions dans le substrat (Figure 5d) et des lignes de la reconstruction (Figure 5e).

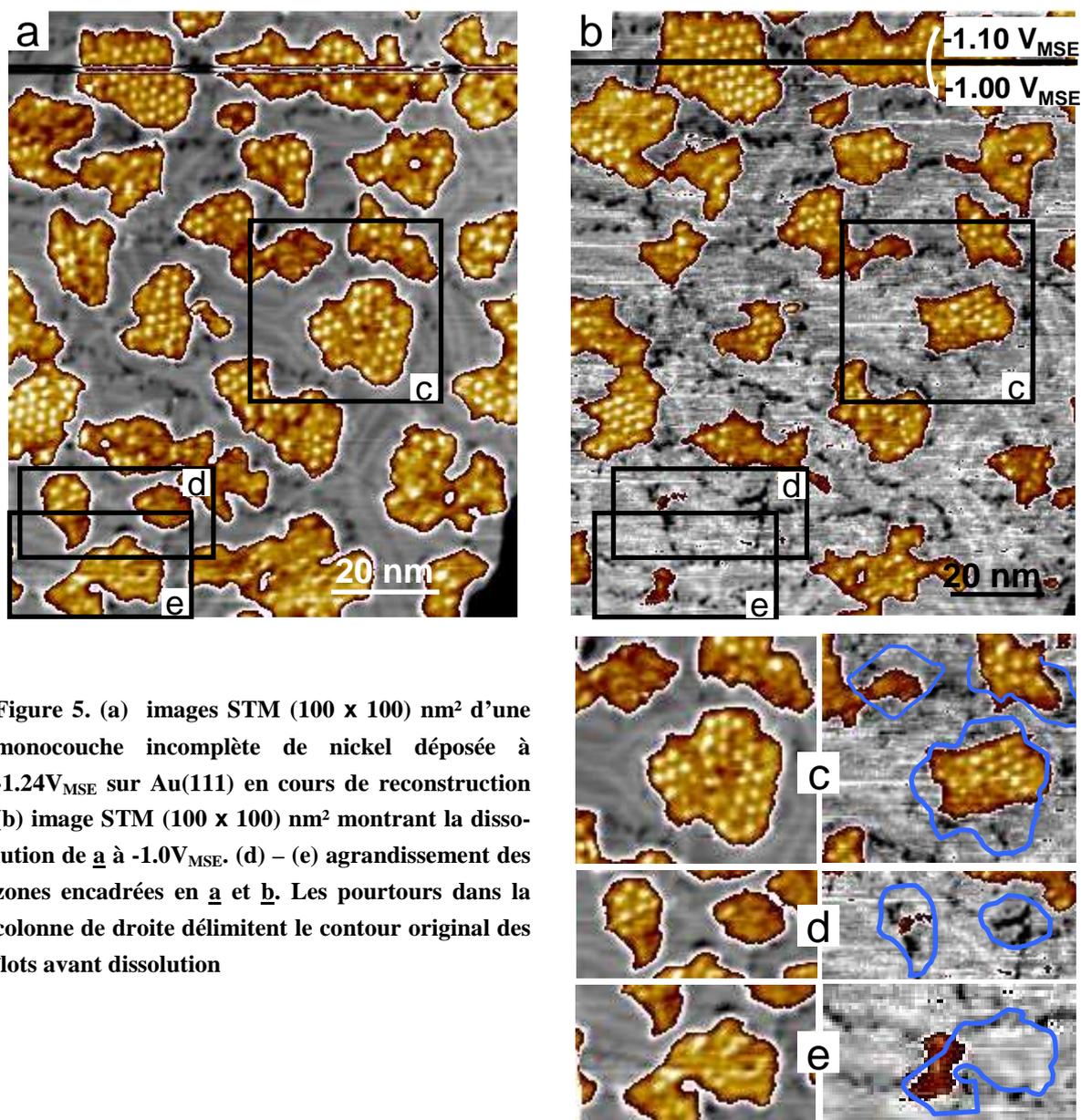


Figure 5. (a) images STM ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> d'une monocouche incomplète de nickel déposée à  $-1.24V_{MSE}$  sur Au(111) en cours de reconstruction (b) image STM ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> montrant la dissolution de a à  $-1.0V_{MSE}$ . (d) – (e) agrandissement des zones encadrées en a et b. Les pourtours dans la colonne de droite délimitent le contour original des îlots avant dissolution

## ii) Dépôt de Ni sur PdAu(111))

Pour déposer le nickel sur la surface Au(111) *non reconstruite* on rappelle que l'on décore les bords de marche du substrat Au(111) avec des îlots de palladium tout en limitant le plus possible le taux de couverture du palladium. La procédure a été décrite au chapitre précédent. La solution de palladium est ensuite remplacée par la solution de nickel ( $125\mu\text{M}$  de  $\text{NiSO}_4$ ), en conservant la surface sous contrôle de potentiel. Un saut de potentiel de 0 à  $-1.24V_{MSE}$  est effectué pour initier le dépôt de nickel. Comme précédemment le dépôt est arrêté en remplaçant la solution par une solution sans nickel.

La Figure 6a présente une image STM d'un dépôt de Ni ( $\theta_{\text{Ni}} = 0.70$ ) réalisé en 100s sur une surface Au(111)-(1 x 1). Les îlots de Pd sont indiqués dans l'image. Ils sont partiellement recouverts d'une monocouche de Ni. La couche de nickel déposée sur la surface Au(111) est

composée d'îlots 2D. Une corrugation périodique de symétrie hexagonale est présente sur 100% de la surface du nickel (i.e.  $\theta_{\text{moiré}} = 0.70$ ). C'est la première différence frappante par rapport au dépôt de nickel sur la surface en cours de reconstruction. On remarque aussi que les bords de marche des îlots de nickel sont plus réguliers et approximativement parallèles aux rangées denses du motif hexagonal formé par le moiré. On reviendra plus loin sur leur structure. L'amplitude de la corrugation du moiré vaut  $\sim 0.6 \text{ \AA}$ .

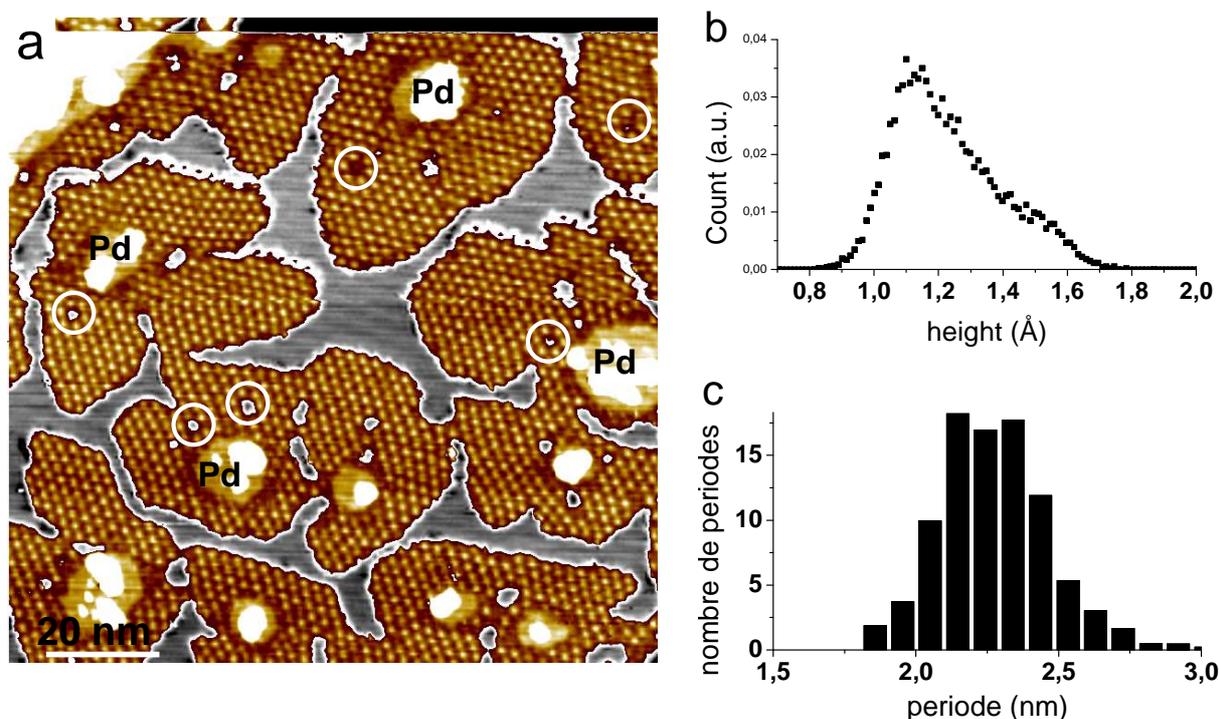


Figure 6. (a) image STM in situ ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> d'une monocouche incomplète de Ni déposée à  $-1.24 V_{\text{MSE}}$  sur Au<sub>Pd</sub>(111) pendant 100s. Les îlots de Pd ont été formés avant le dépôt de Ni. (b) histogramme des hauteurs pour le nickel visible sur l'image. (c) histogrammes de la distance inter-maxima du moiré.

La Figure 6b montre l'historgramme des hauteurs de la monocouche Ni/Au(111)-(1 × 1). La distribution des hauteurs présente un maximum vers 1.15 Å mais la dissymétrie de la courbe est encore plus flagrante que dans la Figure. 4c. Le pic principal large centré à 1.15 Å est flanqué à sa droite par une distribution de hauteur qui s'étend jusque 1.7 Å. On reviendra sur cette distribution particulière des hauteurs dans la discussion.

Une analyse détaillée de l'image révèle que la structure du moiré présente certaines imperfections et des défauts.

(i) La période de la corrugation présente une distribution centrée vers 2.25 nm (Figure 6c) mais il existe localement des écarts à cette moyenne, et les distances entre deux maxima de la corrugation vont de 2 à 2.5 nm.

(ii) La Figure 7a révèle que la structure hexagonale formée par les maxima de la corrugation présente des défauts. Il existe par exemple des dislocations dans le motif du moiré.

Une analyse détaillée montre aussi que les rangées denses du moiré n'ont pas une orientation parfaitement déterminée (Figure 7a) mais présentent une distribution d'orientation. L'histogramme\* présenté dans la Figure 7b montre que la désorientation des rangées denses du moiré peut atteindre  $\sim 25^\circ$ . Cette désorientation sera exploitée pour obtenir des informations sur la manière dont la maille de nickel se positionne par rapport à la maille du substrat.

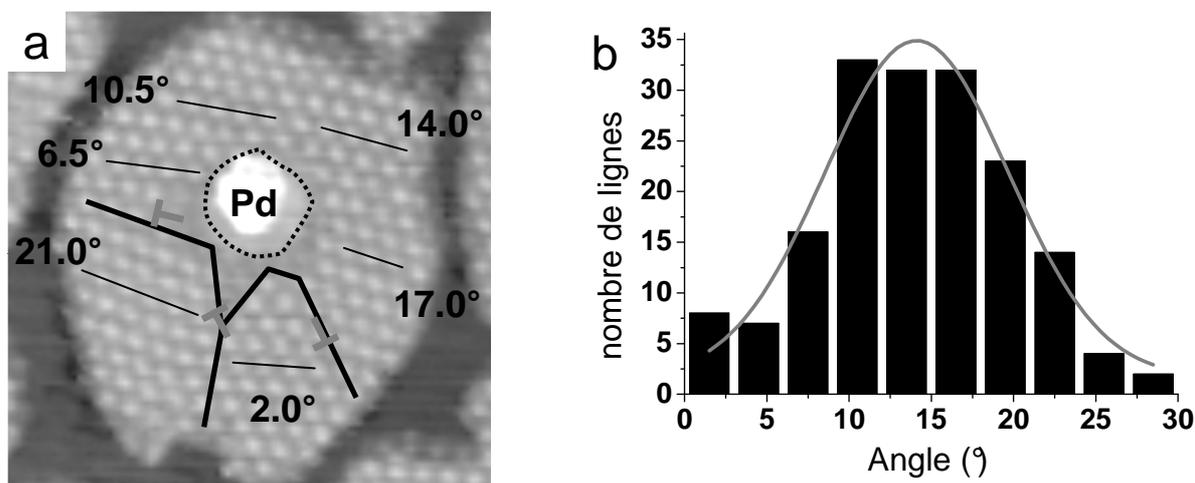


Figure 7. (a) image STM ( $37.5 \times 37.5$  nm) de Ni déposé à  $-1.24 V_{MSE}$  sur Au(111) non reconstruit. Les lignes noires épaisses séparent les différents domaines de rotation. Les T verts représentent les dislocations du motif. (b) histogramme des angles de la direction dense du moiré par rapport à l'horizontale. L'histogramme provient de l'analyse de toute la surface du nickel montrée Figure 6a. La direction considérée est uniquement celle proche du sens de balayage rapide de la pointe STM pour minimiser les effets de la dérive.

De manière remarquable, l'examen des îlots de nickel révèle qu'il n'existe quasiment aucun maximum du moiré en bord de marche. Dans l'immense majorité des cas (90% du périmètre des îlots) les bords de marche ne coupent pas un maximum du moiré. La Figure 8a montre un exemple. Dans seulement 10% des cas on observe un maximum de moiré incomplet (voir exemples, Figure 8b).

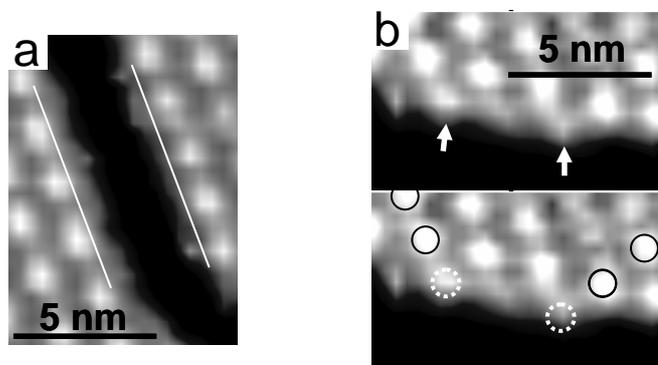


Figure 8. Détails d'images STM montrant la morphologie des bords de marche d'îlots Ni/PdAu(111). 90% des marches ne coupent pas des maxima du moiré (a). Dans 10% des cas un maximum incomplet est observé (b).

\* Pour tenir compte du fait que la longueur de chaque ligne dense de maxima est différente, chaque ligne a été découpée en segment de 2 périodes. Une ligne longue de 4 périodes est donc comptée deux fois. Cela permet aussi de tenir compte du fait que les lignes denses ne sont pas forcément rectilignes sur toute leur longueur.

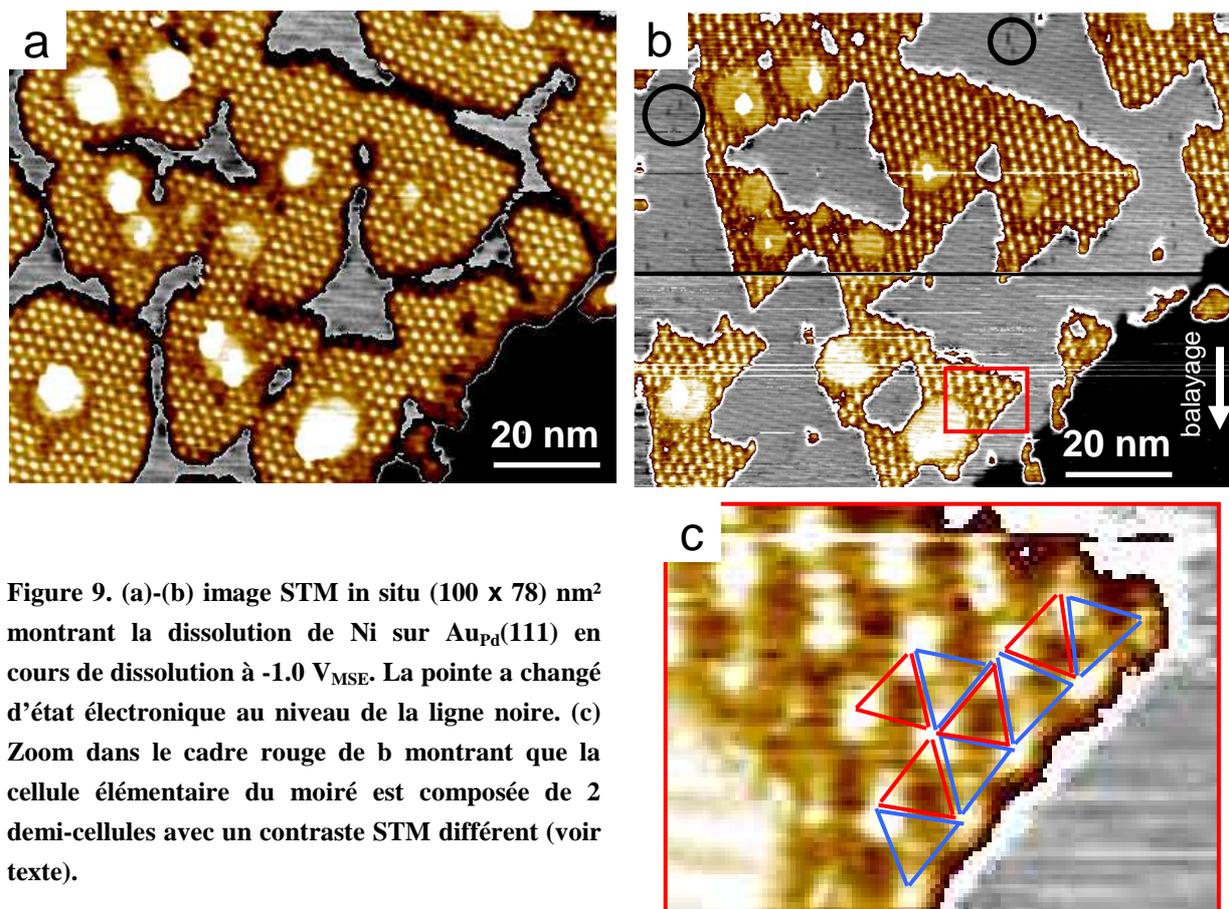
Comme précédemment nous avons étudié la dissolution du nickel pour examiner l'état de la surface d'or sous le nickel. La Figure 9 montre la dissolution de la monocouche. L'image Figure 9a été enregistrée à  $-1.20 V_{MSE}$  et l'image Figure 9b a été enregistrée 70 secondes après l'application d'un échelon de potentiel depuis  $-1.20$  jusqu'à  $-1.00 V_{MSE}$ , c'est-à-dire à un potentiel très proche du seuil de dissolution du nickel. La direction du balayage lent de la pointe STM est orientée du haut vers le bas (voir flèche sur l'image). L'analyse de l'image permet d'estimer une vitesse de dissolution proche de  $0.14 \text{ MC/min}$ , ce qui est proche de la valeur mesurée dans la Figure 5. La dissolution de la couche se produit uniquement depuis le bord des îlots. La dissolution a pour effet de rendre les îlots triangulaires avec des bords rectilignes. Les bords d'îlots en cours de dissolution coupent très rarement les maxima du moiré (20% des cas pendant la dissolution contre  $\sim 10\%$  avant). Enfin, notons que la surface Au(111) révélée par la dissolution du nickel ne présente pas de défauts sauf en de très rares endroits où il existe des dépressions rappelant la substitution de l'or par le nickel (cercles noirs Figure 9b). Leur densité est négligeable par rapport à la Figure 4a.

L'image présentée Figure 9b est intéressante car la pointe a brusquement changé d'état électronique au niveau de la ligne noire horizontale. Dans la moitié basse de l'image, la hauteur apparente moyenne du nickel a augmenté de  $0.1 \text{ \AA}$ , soit une valeur moyenne de  $1.4 \text{ \AA}$ . Grâce au changement d'état de la pointe on peut observer que la cellule élémentaire du moiré présente en réalité deux demi-cellules avec des contrastes STM différents (Figure 9). La demi-cellule bleue apparaît en effet plus haute de  $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$  que la demi-cellule rouge. Il est par ailleurs intéressant de noter que les bords des îlots de nickel en cours de dissolution sont uniquement bordés par les demi-cellules bleues. Malheureusement il n'a pas été possible réaliser ce type d'observation *avant* la dissolution. On peut néanmoins supposer, compte tenu de la forme plus arrondie des îlots de nickel après dépôt, que les bords de marche comptent initialement des demi-cellules rouges et bleues.

La Figure 10 montre une image de la structure moiré avec la résolution atomique. Ces images ont été enregistrées sur un dépôt Au sur Ni/Au<sub>Pd</sub> (111). La quantité d'or ne représente que quelques % de la surface totale (voir chapitre 4) et seul un maximum de corrugation, le plus brillant (cercle noir) contient de l'or. Tout le reste de la couche est constitué de nickel pur et le contraste atomique homogène dans l'image 10b nous permet d'utiliser cette image pour décrire la structure atomique interne du moiré Ni/Au(111). Nous faisons aussi l'hypothèse raisonnable que la microstructure du nickel n'a pas été altérée par l'inclusion de quelques atomes d'or\*. Les deux images ont été enregistrées successivement avec les mêmes conditions de

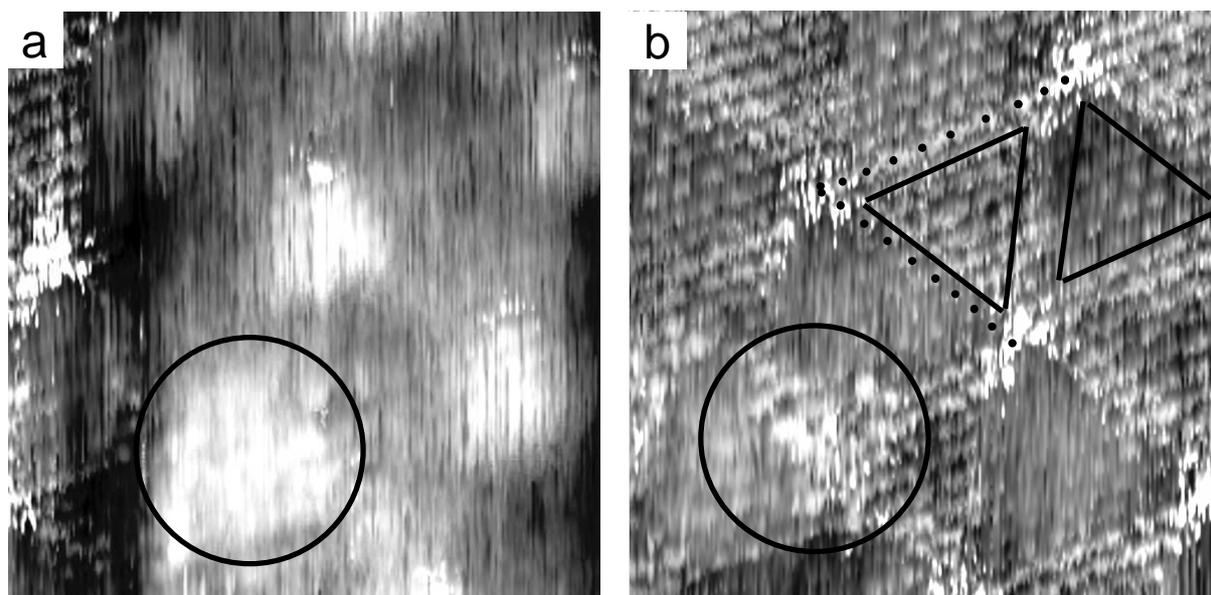
---

\* nous verrons en détails la microstructure de ce type de couche dans le prochain chapitre.



**Figure 9.** (a)-(b) image STM in situ ( $100 \times 78$ ) nm<sup>2</sup> montrant la dissolution de Ni sur Au<sub>Pd</sub>(111) en cours de dissolution à  $-1.0$  V<sub>MSE</sub>. La pointe a changé d'état électronique au niveau de la ligne noire. (c) Zoom dans le cadre rouge de b montrant que la cellule élémentaire du moiré est composée de 2 demi-cellules avec un contraste STM différent (voir texte).

polarisation ( $V_{\text{tip}} = -0.7$  V,  $V_{\text{sample}} = -1.15$  V) et de courant tunnel ( $I_{\text{tun}} = 100$  nA). Les différences entre les deux images proviennent encore d'une modification brusque de l'état de la pointe STM pendant l'imagerie. La Figure 10a montre la corrugation moiré telle qu'elle est observée à plus faible grossissement (Figures 6-9). Dans la Figure 10b, on distingue les atomes de nickel au sein de la cellule élémentaire du moiré. Il est cependant difficile de déterminer la position exacte des atomes de Ni à cause de la dérive de la pointe et de sa résolution insuffisante par endroit. On peut quand même compter qu'il y a 10 atomes de nickel entre deux maxima (points noir Figure 10b). La cellule unitaire de la superstructure moiré est donc une structure ( $8 \times 8$ ) (9 distances Ni-Ni = 8 distances Au-Au = 2.3 nm). La comparaison avec la Figure 10a où la topographie était encore visible indique que les maxima du moiré coïncident avec les sommets des triangles et le fait que les maxima du moiré sont alignés avec les directions atomiques denses, indique que le réseau atomique du nickel n'est pas tourné par rapport à celui de l'or ( $\pm 1^\circ$ , voir la partie discussion). On notera enfin l'inéquivalence entre les deux demi-cellules constituant la cellule ( $8 \times 8$ ) du moiré. L'absence de variations topographiques dans cette image entre les deux types de sites creux rend cependant impossible d'identifier laquelle est de type rouge ou bleu (Figure 9c).



**Figure 10.** images STM in situ ( $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>) d'un dépôt Au sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111) réalisé au potentiel 1.24 V<sub>MSE</sub>. Les deux images correspondent à la même zone de la surface et la différence de contraste est due à un brusque changement d'état électronique de la pointe STM (voir texte). Le cercle noir indique la zone riche en or (voir chapitre 4). Le reste de la couche est du Ni pur. Dans (b) on distingue les atomes de Ni. Dans (a) la corrugation typique du moiré est encore visible. Conditions d'imagerie pour les deux images :  $V_{\text{tip}} = -0.7$  V,  $V_{\text{sample}} = -1.15$  V,  $I_{\text{tun}} = 100$  nA.

### 2.2.3 Discussion

On appellera dans la suite dépôt I, celui réalisé sur une surface Au(111) en cours de reconstruction (Figures 4-5) et dépôt II celui réalisé sur la surface Au(111) non reconstruite (Figures 6-9). Compte tenu de la forte similitude (forme asymétrique) des histogrammes des hauteurs du dépôt II (Figure 6b) et des parties corruguées du dépôt I (ex. zone entourée de bleu dans la Figure 4a), on peut avancer que ces dernières résultent aussi d'un effet de moiré (Figure 3b). En outre, compte tenu de la corrugation quasi parfaite observée sur les îlots du dépôt II (Figures 6-7), on peut supposer que les zones du dépôt I avec une corrugation organisée se sont formées aux endroits où la surface Au(111) n'était pas reconstruite localement.

#### i) Influence de la structure atomique du substrat sur la nucléation

Pour vérifier l'hypothèse énoncée plus haut, nous allons essayer d'estimer la cinétique de la transition de surface  $(1 \times 1) \rightarrow (22 \times \sqrt{3})$  subie par la surface Au(111) lors du dépôt I et son impact sur la nucléation Ni/Au(111). On rappelle, voir chapitre 1, que la surface reconstruite  $(22 \times \sqrt{3})$  contient 4% d'atomes en plus que la surface  $(1 \times 1)$ . La transition  $(1 \times 1) \rightarrow (22 \times \sqrt{3})$  requiert donc des adatoms d'or qui proviennent des bords de marche. En milieu électrochimique, la densité et la mobilité des adatoms dépend de la composition de la solution et du potentiel de l'électrode.

Ocko *et al* [7] ont étudié la transition  $(1 \times 1) \rightarrow (22 \times \sqrt{3})$  par diffraction de surface *in situ*. La cinétique de reconstruction est déterminée à partir des variations d'intensité d'un pic de diffraction spécifique de la surface  $(22 \times \sqrt{3})$ . Cette étude a été réalisée dans diverses solutions et pour différents potentiels. Dans leur cas, la transition est effectuée à l'aide d'un échelon de tension depuis  $0.2 V_{MSE}$  après avoir maintenu le substrat à ce potentiel pendant 30 secondes. Dans une solution 0.01 M NaCl, solution de composition la plus voisine de la nôtre, leurs résultats montrent que la cinétique de reconstruction augmente vers les potentiels plus négatifs. Pour un potentiel de  $-1.20 V_{MSE}$ , voisin du potentiel de dépôt du nickel ( $-1.24 V_{MSE}$ ), la reconstruction est déjà « décelable » après quelques secondes et on atteint un état stationnaire après 25 s environ. Cet état stationnaire ne correspond cependant pas à celui d'une surface entièrement reconstruite. Au delà de 25-30 s, la reconstruction se poursuit mais à un rythme très ralenti. Ces données indiquent ainsi une nucléation rapide de domaines reconstruits  $(22 \times \sqrt{3})$ . Leur recouvrement est 30% de la surface après 25s à  $-1.2V_{MSE}$  mais on ne sait rien quant à leur densité et leurs dimensions latérales.

Par conséquent, selon les résultats de Ocko *et al*, la surface Au(111) est composée de domaines  $(1 \times 1)$  (taux de couverture  $\theta_{1 \times 1} \sim 0.7$ ) et de domaines  $(22 \times \sqrt{3})$  ( $\theta_{22 \times \sqrt{3}} \sim 0.3$ ) lorsque le dépôt I se termine. Cette proportion est probablement modifiée par le dépôt du nickel. Contrairement au dépôt de nickel sur la surface de l'or déjà reconstruite (Figure 1,2) et au dépôt de nickel sur la surface non reconstruite (dépôt II, Figure 6a), il existe une forte densité de dépressions visibles dans le substrat que nous attribuons à de la substitution nickel-or par analogie avec les dépressions observées aux coudes de la reconstruction dans la littérature (voir la section 2.1). La présence d'inclusions de nickel dans le substrat étant liée à la reconstruction et à ses défauts, leur observation sur toute la surface du substrat indique que la reconstruction de la surface était déjà achevée à la fin du dépôt de nickel.

## **ii) Influence de la structure atomique du substrat sur la formation d'alliage de surface Ni/Au.**

L'examen comparatif de la surface d'or après dissolution des dépôts I (Figure 5) et II (Figure 9) montre des différences importantes. La dissolution du dépôt II (sur la surface  $(1 \times 1)$ ) ne laisse quasiment aucun défaut structural dans le plan de surface du substrat. Par comparaison, la dissolution du dépôt I révèle de nombreuses autres dépressions. Des lignes de la reconstruction sont aussi visibles. Ces dépressions sont semblables à celles déjà visibles avant dissolution et on ne sait pas si elles proviennent de la formation d'un alliage AuNi par interdiffusion ou si le nickel a simplement recouvert des dépressions préexistantes. La présence des lignes de reconstruction sous le dépôt de nickel rend probable la microstructure de type aiguille, avec des liaisons Ni-Ni étirée uniaxialement. Nous n'observons pas d'aiguilles mais puisque la reconstruction est désordonnée de telle manière qu'il est rare que deux paires de lignes recons-

truites se trouvent parallèles, il n'est pas surprenant de ne pas pouvoir les identifier formellement.

La reconstruction désordonnée et les nombreuses dépressions montrent que la microstructure du substrat est riche en défauts, avec des dislocations coins à l'échelle atomique et des régions où les liaisons Au-Au sont alternativement compressées dans les trois directions atomiques denses équivalentes. Pour évaluer l'effet de cette microstructure complexe sur la corrugation, la Figure 11 montre l'effet moiré obtenu avec un modèle de sphères dures lorsque des dislocations coins sont créées dans le substrat. Deux champs de déformations sont envisagés autour des dislocations et sont mis en évidence par l'effet moiré visuel créé par la superposition des plans Au(111) avec les défauts et d'un plan Au(111) sans défauts (Figure 11a,c). La présence de ces paires de dislocations aboutit à une déformation du motif sur toute la région du substrat perturbée. Le motif devient alors désordonné ce qui est compatible avec nos observations.

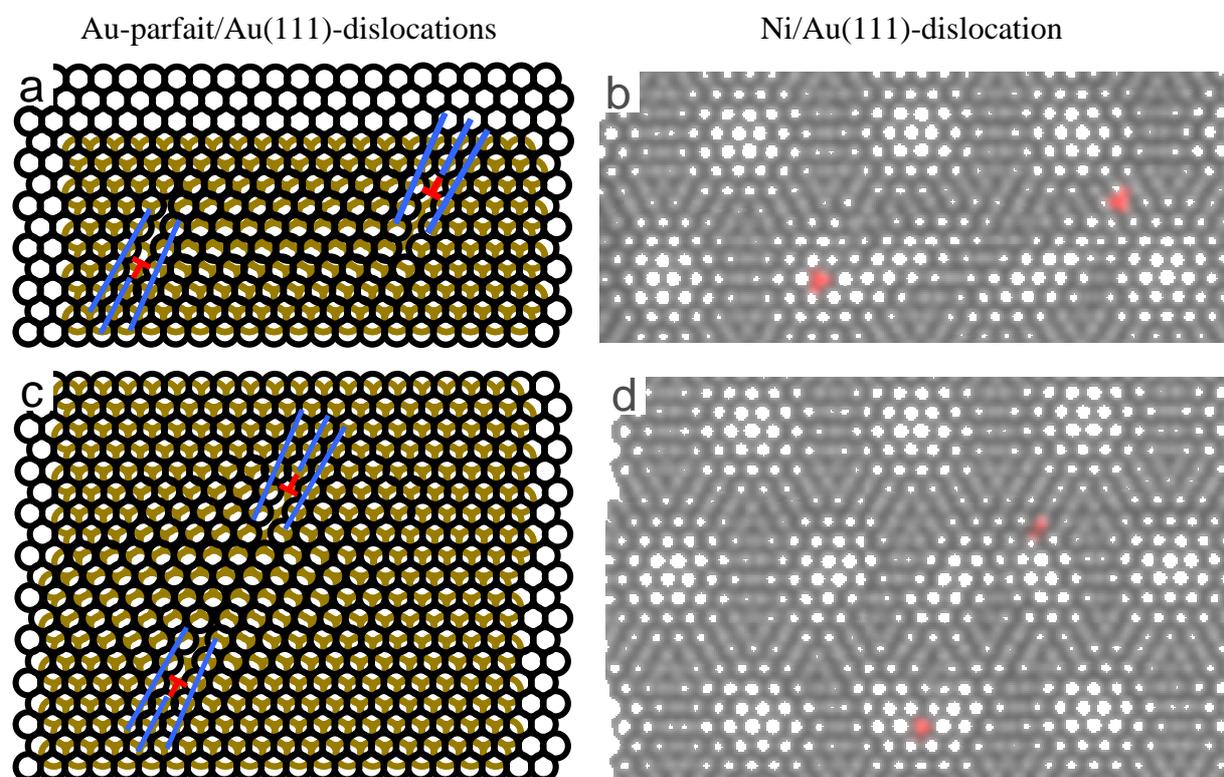


Figure 11. Effets de la présence de dislocations coins sur la corrugation moiré. (a) (c) modèles de substrat utilisés pour créer l'effet de moiré de **b** et **d** respectivement. La position des dislocations est marquée par des « T » rouges. Une couche d'atomes d'or sans défauts (en doré) à été ajoutée sur les couches avec les défauts pour visualiser par effet moiré les champs de déplacement créés. (b) (d) Moirés résultant lorsqu'une couche de nickel sans défaut est superposée sur les couches modèles. Un flou a été appliqué à l'image pour une meilleure visualisation du motif résultant. La couche d'or sans défaut n'est plus présente sur ces images.

### iii) Maille unitaire du moiré

La corrugation de symétrie hexagonale et périodique à grande échelle du moiré affichée dans le cas du dépôt II est la signature que la monocouche de Ni présente une microstructure bien définie et est en épitaxie sur la surface Au(111)-(1 x 1). L'image avec la résolution atomique (Figure 10) permet d'établir sans ambiguïté que la monocouche Ni/Au(111)-(1 x 1) présente une superstructure (8 x 8) non tournée par rapport au réseau Au(111) car les maxima du moiré sont alignés avec les rangées atomiques denses du réseau d'atomes de nickel. La période du moiré de 2.25 nm la plus fréquemment mesurée dans la Figure 6c est en bon accord avec la formation d'une superstructure 8x8 ( $8 \times 2.88 = 2.3$  nm).

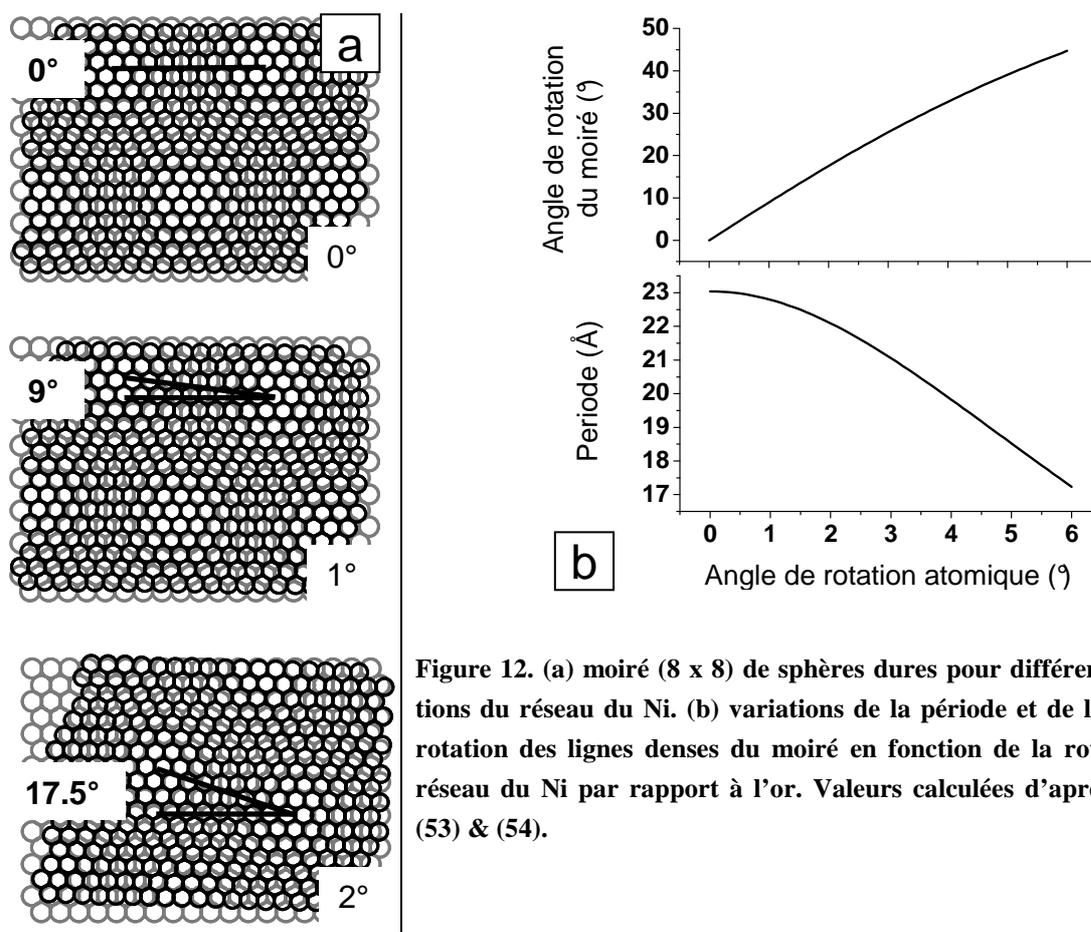


Figure 12. (a) moiré (8 x 8) de sphères dures pour différentes rotations du réseau du Ni. (b) variations de la période et de l'angle de rotation des lignes denses du moiré en fonction de la rotation du réseau du Ni par rapport à l'or. Valeurs calculées d'après [8] eq. (53) & (54).

La dispersion de la période du moiré observée dans la Figure 6c pourrait provenir d'une rotation locale de la maille Ni(111). La Figure 7 montre en effet que des directions denses du moiré présentent une distribution angulaire non négligeable (jusqu'à  $\pm 12.5^\circ$ ), suggérant que le réseau Ni(111) n'est en réalité pas parfaitement aligné avec le réseau Au(111). En utilisant un modèle de sphères dures (Figure 12a), il est possible de relier la désorientation des rangées denses du moiré (par rapport au réseau Au(111)) avec la rotation du réseau atomique du nickel par rapport à l'or. La Figure 12b indique qu'une rotation de  $\sim 1.5^\circ$  du réseau Ni(111) par rapport à Au(111) induit une rotation de  $12.5^\circ$  des rangées denses du moiré. Pour une telle

rotation, la période du moiré reste pratiquement inchangée (Figure 12b) : la diminution de 0.1 nm est nettement plus petite que la largeur de la distribution des périodes (Figure 6c). On en conclut que dans le cas du dépôt II, le réseau Ni(111) est aligné à mieux que  $1.5^\circ$  par rapport au réseau Au(111) et que la coexistence de cellules (7 x 7), (8 x 8) et (9 x 9) provient de variations locales de la distance Ni-Ni.

#### iv) Origine de la distribution asymétrique des hauteurs du moiré ordonnée

Après s'être assuré que le réseau Ni(111) n'est pas (ou peu) tourné par rapport au réseau de surface Au(111), nous allons essayer de comprendre la forme particulière de l'histogramme des hauteurs du dépôt II (Figure 6b) et discuter si elle provient d'un effet purement géométrique, ou d'un effet électronique associé à l'imagerie STM. On confrontera ensuite ces deux hypothèses à la modélisation de cette structure atomique.

La Figure 13a montre une demi-cellule (8 x 8) où toutes les distances Ni-Ni sont supposées identiques. La cellule est placée sur le substrat de manière à ce qu'un atome de nickel des sites « on top » soit rigoureusement à l'aplomb d'un atome d'or. Nous avons calculé les coordonnées (x,y) des atomes de Ni en prenant une distance Ni – Ni = 2.56 Å, et en supposant un diamètre atomique  $d_{Ni} = 2.49$  Å pour le calcul des hauteurs au sein d'une cellule (8 x 8). On identifie sur la Figure 13a un nombre assez restreint de sites atomiques de même hauteur et il est facile d'en faire le décompte. La Figure 13c donne l'histogramme des hauteurs de tous les sites en supposant une largeur à mi-hauteur de 0.15 Å de la contribution de chaque site d'adsorption (cette valeur est typique de la distribution des hauteurs du substrat utilisé comme référence des hauteurs apparentes). Le code couleur est conservé entre les Figures 13a et c. L'enveloppe de la distribution des hauteurs (courbe noire, Figure 13c) présente une forme presque symétrique qui diffère nettement de la courbe expérimentale (Figure 6b). Un calcul similaire pour une superstructure moiré (7 x 7)\* (Figure 14a) montre que l'histogramme des hauteurs *géométriques* de cette couche (Figure 14b) ne rend pas non plus compte de la forme asymétrique de l'histogramme expérimental des hauteurs. Les histogrammes des hauteurs *géométriques* déduits des modèles de sphères dures sont donc *à la fois décalés par rapport à la courbe expérimentale et de forme différente de l'histogramme expérimental*.

La position globale en hauteur des histogrammes géométriques se trouve environ 1Å plus haut que l'histogramme des hauteurs expérimental. Cet effet peut soit provenir de la densité d'états du nickel par rapport à l'or, soit de la barrière tunnel sur le nickel par rapport à l'or. Allongue *et al* [5] ont mesuré la barrière tunnel moyenne d'îlots bicouches de Co/Au(111) en

---

\* le placement de cette cellule (7 x 7) est fait de sorte que le centre du triangle défini par les trois atomes de nickel les plus « on top » soit à l'aplomb du centre d'un atome d'or. Par rapport à une autre cellule (7 x 7) qui serait placée comme la cellule (8 x 8) de la Figure 13a, cela augmente le nombre de sites d'adsorption non équivalents pour les atomes de nickel mais ne change pas la forme globale de l'histogramme. Ce placement a été choisi car c'est celui qui se met en place lors de la simulation Monte Carlo d'une couche (7 x 7) .

milieu électrochimique dont la microstructure est très proche de celle du nickel. Comme pour le nickel, la hauteur apparente des îlots de cobalt en milieu électrochimique est inférieure de  $\sim 1$  Å à la hauteur géométrique du cobalt sur l'or. D'après leurs mesures, la différence de barrière tunnel entre le cobalt et l'or suffit à expliquer l'écart la hauteur moyenne expérimentale et la hauteur géométrique des îlots. Il paraît donc raisonnable de supposer que l'écart entre la hauteur apparente d'une monocouche de nickel et sa hauteur géométrique provient principalement d'un effet de barrière tunnel.

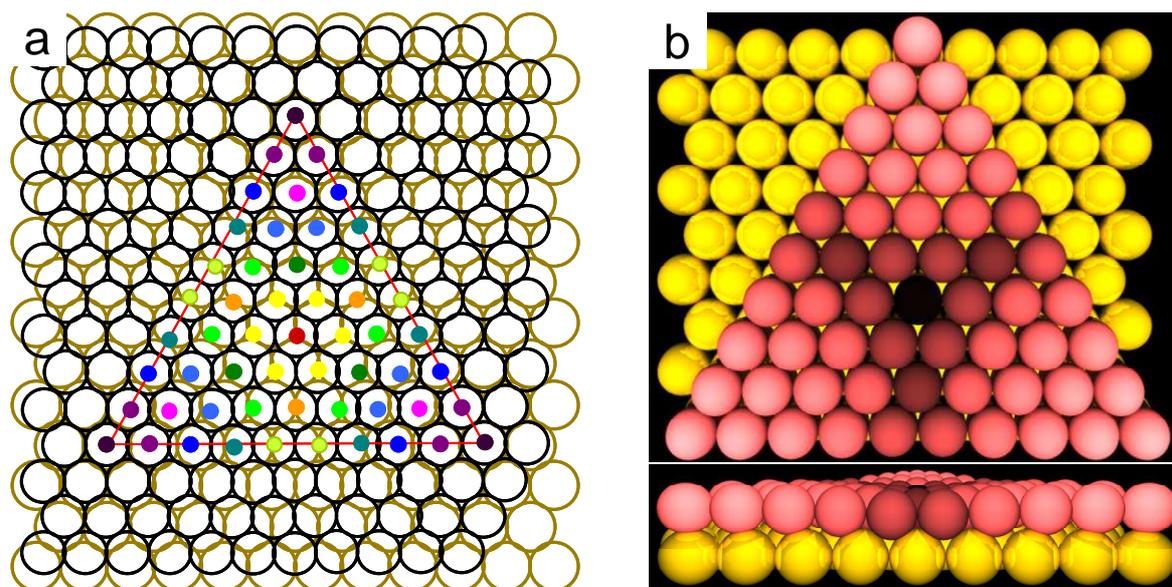
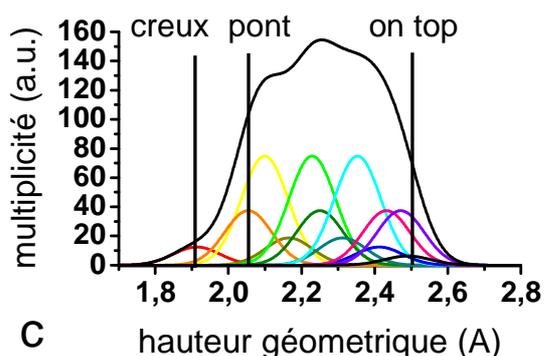


Figure 13. Corrugation de la superstructure moiré ( $8 \times 8$ ) calculée à partir du modèle de sphères dures. (a) multiplicité des sites d'adsorption, chaque couleur représente un site d'adsorption différent. (b) modèle de sphères dures en trois dimensions. L'intensité de la couleur des atomes de nickel est proportionnelle à leur hauteur géométrique. (c) Histogramme des hauteurs obtenu pour le modèle de sphères dures. La courbe noire est la somme des courbes colorées. La couleur des courbes colorées correspond à la couleur des sites en **a**. Chaque courbe colorée est une gaussienne de largeur à mi-hauteur de  $0.15$  Å.



L'asymétrie de l'histogramme expérimental pourrait provenir d'une modification des distances interatomiques. Cela a été observé pour certains systèmes comme Ag/Cu(111) [9] et probablement Pd/Ni(111) où un moiré similaire à Ag/Cu est obtenu [10]. Nous reviendrons sur cet effet dans la partie suivante.

L'asymétrie pourrait être aussi causée par des effets électroniques dépendant des sites d'adsorption du nickel. Cependant l'amplitude géométrique de la corrugation moiré ( $0.57\text{\AA}$ ) est très proche de l'amplitude expérimentale ( $\sim 0.7\text{\AA}$ ). Si des effets électroniques existent, ils ne permettront jamais de rendre asymétrique la distribution des hauteurs. On notera que l'étude par STS de Gopakumar *et al* [11] montre pour une monocouche de Co/Ag(111) qu'il existe peu de différences dans la structure électronique entre les sites on top et creux. Il semble donc qu'il y a peu d'effet de la structure électronique du nickel sur la forme de l'histogramme des hauteurs.

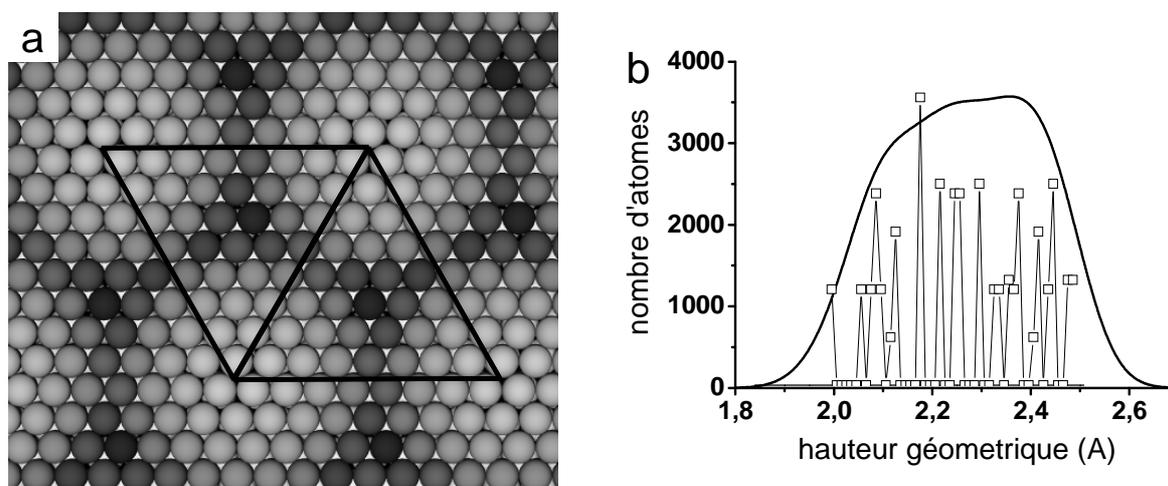


Figure 14. Modèle de sphères dures pour la superstructure ( $7 \times 7$ ) du moiré. (a) représentation du moiré. (b) histogramme des hauteurs calculé. Le moiré est placé comme suit : le réseau atomique du nickel fait un angle nul avec celui de l'or et il est placé de manière à ce que les sites creux du nickel soient à la même position que les sites creux de l'or au niveau des maxima du moiré. Les points à l'intérieur de l'histogramme b représentent la multiplicité des 21 sites d'adsorptions différents du modèle.

#### v) Modélisation de la structure atomique Ni/Au(111)

Dans le cadre d'une collaboration avec I. Braems (LEMHE, ICMMO, Université Paris Sud) la structure atomique du moiré a été calculée à l'aide de calculs Monte Carlo puis raffinée par Dynamique Moléculaire trempée [12]. Ces calculs ont été menés en utilisant des potentiels semi-empiriques dérivant de l'approximation au second moment de la théorie des liaisons fortes (TBSMA en anglais, pour Tight-Binding Second Moment Approximation). Pour un métal pur, ces potentiels sont composés d'un terme attractif et d'un terme répulsif dont les paramètres sont déterminés par ajustement de l'énergie de cohésion, de la distance premiers voisins à l'équilibre, et du module d'élasticité en volume. Bien que contestable, les paramètres obtenus pour les métaux purs sont réutilisés pour les alliages.

Cette approche permet d'effectuer des simulations sur des systèmes comportant un grand nombre d'atomes mais ne permet pas de reproduire simultanément les valeurs expérimentales des énergies de surface et de cohésion des métaux de transition. La hiérarchie des énergies de surface est particulièrement importante pour les films ultraminces car les différences d'énergies de surfaces sont à l'origine de la formation d'alliages de surface ou de ségrégation. L'accent est donc mis sur la reproduction des énergies de surface au détriment des autres paramètres.

Le calcul est effectué sur un empilement de 18 plans d'atomes d'or de 14 atomes de côté (196 atomes par plan), terminé sur les deux faces (111) non reconstruites par une monocouche de nickel. La formation d'alliage d'interface avec le substrat a été bloquée artificiellement car l'interface électrochimique permet le dépôt d'une monocouche de nickel pur sur Au(111)-(1 x 1) sans formation d'alliage. La présence de l'interface électrochimique n'est autrement pas prise en compte et la présence d'adsorbats comme l'hydrogène est ignorée.

Dans ce paragraphe, nous décrivons comment les simulations ont été réalisées. Partant d'une monocouche de nickel avec une densité correspondant à un moiré (8 x 8) avec tous les atomes équidistants et posés à une distance fixe au dessus du dernier plan atomique Au(111), les simulations monte carlo consistent à laisser relaxer la position des atomes de Ni et la couche est ensuite trempée à 0 K et relaxé par dynamique moléculaire. La Figure 15a montre que l'on atteint une surstructure moiré composée de triangles qui ressemble au moiré expérimental vu sur les images avec la résolution atomique (Figure 10). L'analyse des données indique que les distances interatomiques Ni-Ni sont *variables* au sein de la cellule (8 x 8) : les distances interatomiques Ni-Ni sont plus élevées au niveau des sites creux du moiré qu'au niveau de ses maxima. D'après l'histogramme des distances interatomiques (Figure 15e) et sa retranscription sur le plan de Ni (Figure 15d), la liaison Ni-Ni est étirée dans le plan de ~12.5% au niveau des vallées du moiré par rapport au Ni massif. Ceci permet à plusieurs atomes de nickel de se maintenir dans des sites très proches des sites de creux du substrat. Au contraire la liaison Ni-Ni se contracte de ~3.5% au niveau des maxima, compensant ainsi le faible nombre de voisin Au. L'histogramme des hauteurs *géométriques* de cette structure (8 x 8) est montré dans la Figure 15b. La courbe est asymétrique et ressemble fortement à la courbe expérimentale (Figure 15c). Ainsi, malgré les approximations, la microstructure de la couche simulée donne un résultat très proche des observations expérimentales et une vision nouvelle de la microstructure possible de la monocouche Ni/Au(111)-(1 x 1).

#### **vi) Energie d'adsorption Ni/Au(111) : Effet de la superstructure moiré sur la croissance et la dissolution du nickel**

L'analyse des bords de marche du nickel avant dissolution (Figure 8) et pendant la dissolution (Figure 9) montre que ces bords de marche coupent très rarement un maximum de la structure moiré. Cette observation suggère que la croissance et la dissolution de Ni/Au est influencée par la superstructure moiré du nickel.

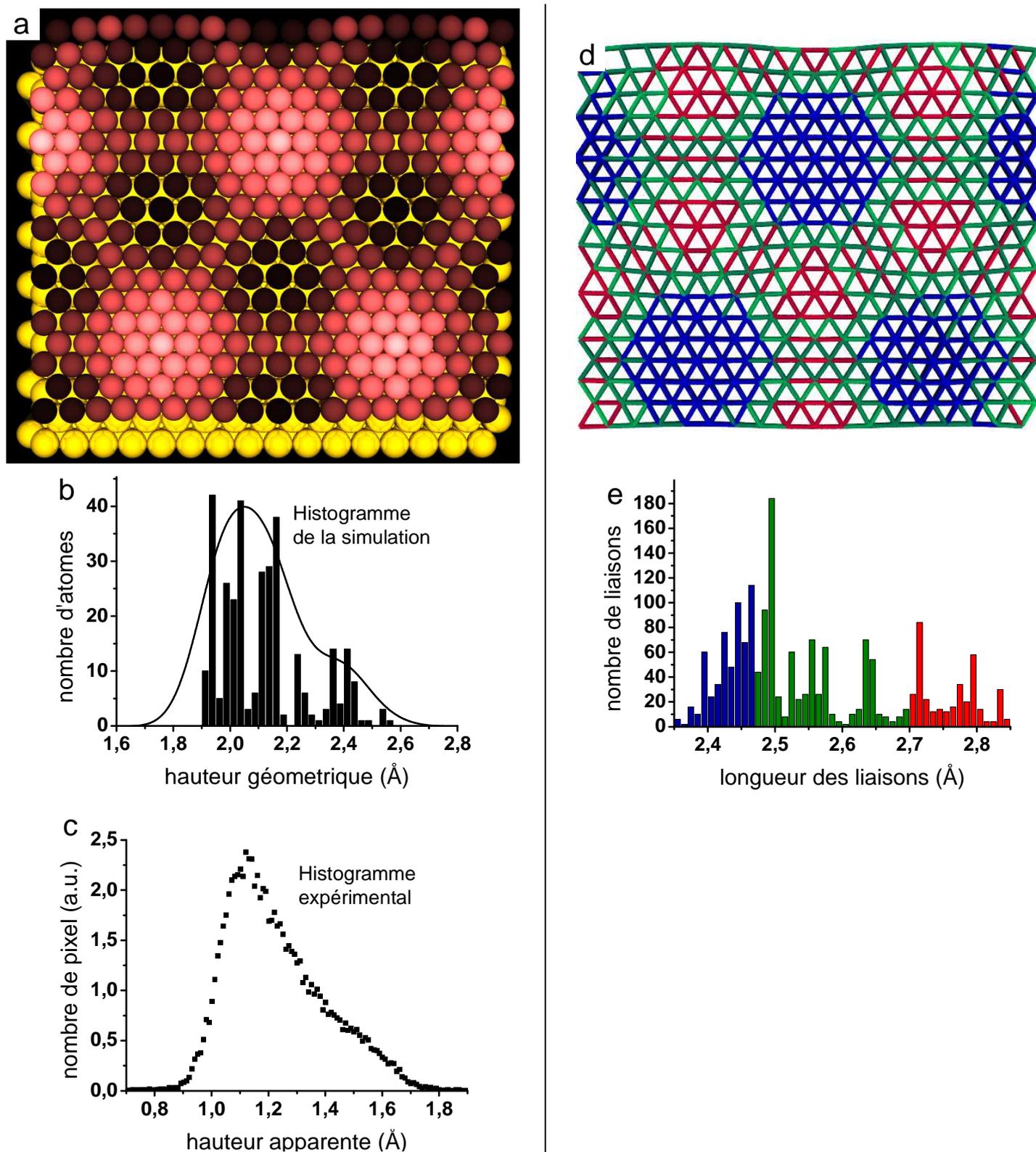


Figure 15. (a - e) Modèle issu de calculs Monte Carlo (a) Les sphères rouges utilisées pour représenter le nickel dans l'image **a** qui ont toute le même diamètre permettent de visualiser le changement des distances Ni-Ni dans le plan de la couche (b) Histogramme des hauteurs obtenu à partir des simulations. L'enveloppe est calculée en convoluant chaque barre par une gaussienne de 0.20Å de largeur à mi-hauteur. (c) Histogramme des hauteurs expérimental du moiré du dépôt II. (d) Représentation du moiré via la longueur des liaisons Ni-Ni. Les couleurs correspondent à celles de l'histogramme des distances interatomiques en **e**. Les variations sombres/claires des trois couleurs indiquent des liaisons plus courtes/longues.

Dans le cas de la croissance, un tel effet pourrait provenir d'une meilleure stabilisation des atomes de nickel en site creux dont la coordination est plus élevée. Cependant, dans l'hypothèse supportée par les simulations ci-dessus où les distances interatomiques du nickel se raccourcissent fortement au niveau des maxima, une explication alternative ou complémentaire peut être imaginée. Le raccourcissement des liaisons Ni-Ni montre que le manque de coordination des atomes de nickel par le substrat nécessite une compensation qui pourrait ne pas être atteinte si un bord de marche coupait un maxima, d'où le nombre réduit de maxima incomplets en bord de marches.

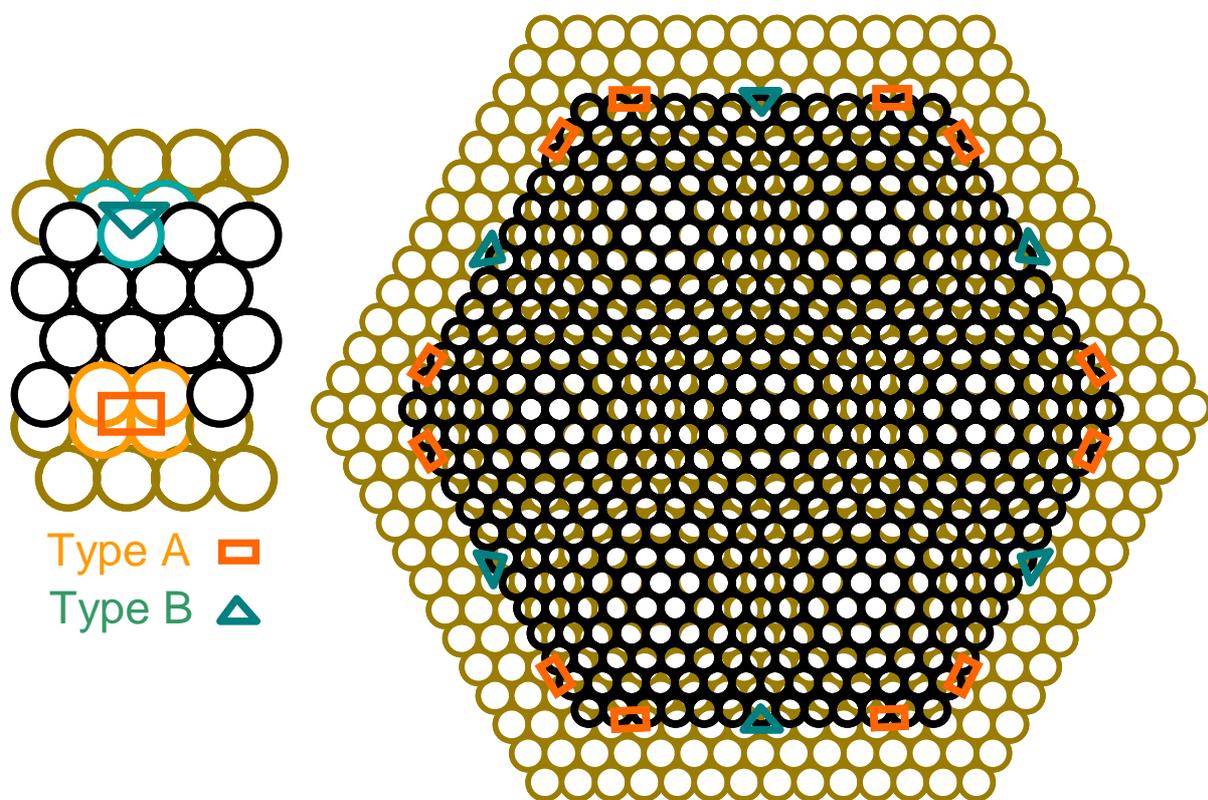
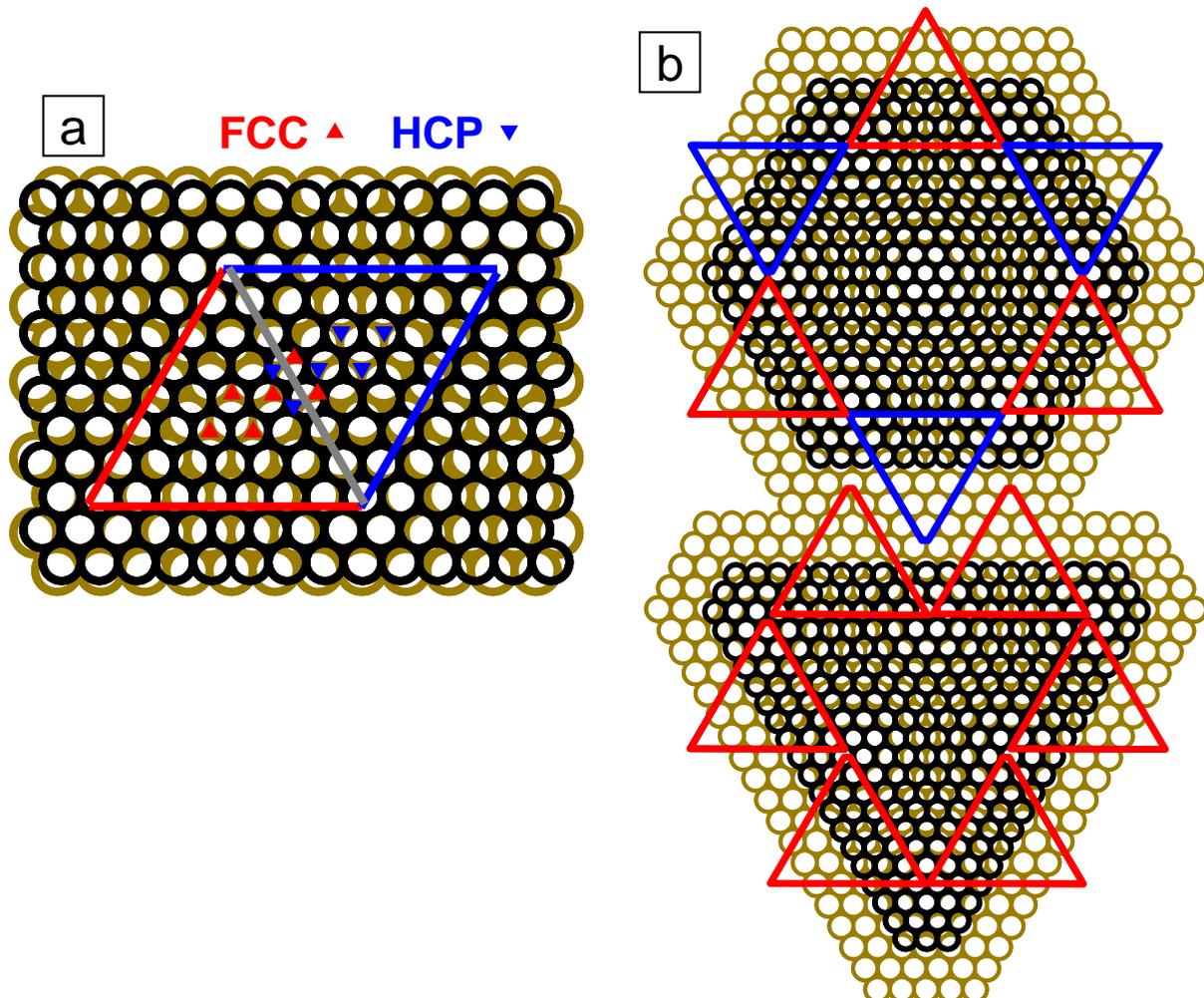


Figure 16. Bords de marche type A et B pour une structure moiré. Un même bord de marche présente les deux types.

Dans le cas de la dissolution, ces explications ne suffisent pas pour expliquer la forme triangulaire des îlots. De manière générale, il arrive que des îlots monocouches sur des substrats FCC ou HCP soient triangulaires à cause de l'existence de deux types de marches. Les six bords de marche possibles qui suivent les 3 directions atomiques denses du substrat peuvent se classer en deux catégories en fonction de leur terminaison par rapport au substrat : les marches de type A, et les marches de type B. La différence entre les deux est illustrée Figure 16. Généralement, les bords de type A sont un peu moins stables que les bords de type B [13,14]. Cependant, lorsque le film ultramince présente un moiré, les six bords de marche présentent à

la fois des bords de type A et B, il n'est donc pas possible d'expliquer la forme triangulaire des îlots de cette manière.



**Figure 17. (a) Types de sites creux FCC et HCP dans la maille élémentaire du moiré. (b) types de sites creux dominant au bord des marche selon leur orientation. Avec un îlot hexagonal les deux types de sites creux sont alternativement dominants. Pour un îlot triangulaire un seul type de site creux est dominant. L'attribution des couleurs aux types HCP et FCC est arbitraire.**

Il est en revanche possible d'obtenir des îlots triangulaires en considérant l'existence des types de sites creux du moiré observé sur la Figure 9. L'origine de cette différenciation provient du fait que dans le losange représentant la cellule unitaire du moiré, une partie des sites creux sont au niveau des sites FCC su substrat, l'autre se situant au dessus des sites HCP. Comme montré Figure 17, la présence de deux types de sites creux permet de visualiser des îlots triangulaires. Si l'un des deux types de site possède une énergie de stabilisation suffisamment plus élevée que l'autre, on s'attendrait en effet à ce que les îlots prennent une forme triangulaire lors de la dissolution. Cela suggère également que le faible nombre de maxima coupés en

bord de marche provient plutôt d'un effet de stabilisation du nickel en site creux par rapport aux sites « on top ».

## 2.3 Conclusion

Nous avons étudié la morphologie et la microstructure du nickel électrodéposé sur Au(111)-(1 x 1) et Au(111) en cours de reconstruction. En comparant la morphologie des deux dépôts nous avons pu mettre en évidence que la transition Au(111)-(1 x 1) -> Au(111)-(22 x  $\sqrt{3}$ ) est achevée avant la fin du dépôt de nickel. La morphologie du dépôt de nickel sur la surface en cours de reconstruction montre aussi que cette surface est riche en défauts (dislocations de surface dans le substrat, atomes de nickel enchâssés dans la surface du substrat, reconstruction désordonnée). Ces éléments seront à considérer lors de l'interprétation de la microstructure des alliages.

Nous avons également illustré la possibilité de maintenir la surface de l'or dans son état non reconstruit. Cela nous a permis d'étudier en détail la corrugation moiré bien ordonnée du nickel et nous avons explicité la structure à l'échelle atomique du nickel.

Enfin, nous avons vu que la croissance et la dissolution du nickel se font en fonction de la superstructure moiré que présente la couche de nickel. Nous interprétons cela comme un signe que l'énergie de stabilisation des atomes de nickel est plus importante en site creux. La forme triangulaire des îlots pendant la dissolution montre par ailleurs que tous les sites creux ne sont pas équivalents.

## Références

- 1 W.G. Cullen and P.N. First, *Island shapes and intermixing for submonolayer nickel on Au(111)*, Surface Science, 1999, V 420, P 53, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00817-6
- 2 J.A. Meyer, I.D. Baikie, E. Kopatzki and R.J. Behm, *Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange*, Surface Science, 1996, V 365, P L647, doi: 10.1016/0039-6028(96)00852-7
- 3 D.D. Chambliss, R.J. Wilson and S. Chiang, *Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations*, Physical Review Letters, 1991, 1721, doi : 10.1103/PhysRevLett.66.1721
- 4 F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *In situ STM study of the electrodeposition and anodic dissolution of ultrathin epitaxial Ni films on Au(111)*, Physical Review B, 1997, V 56, P 12506, doi : 10.1103/PhysRevB.56.12506
- 5 P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel and V. Costa, *Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM*, Surface Science, 2004, V 557, P 41, doi: 10.1016/j.susc.2004.03.016

- 6** O.M. Magnussen and R.J. Behm, *Structure and growth in metal epitaxy on low-index Au surfaces - a comparison between solid/electrolyte and solid/vacuum interfaces*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, V 467, P 258, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00023-6
- 7** J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport and H.S. Isaacs, *In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption*, Physical Review B, 1992, V 46, P 10321, doi : 10.1103/PhysRevB.46.10321
- 8** H. Klaus, *Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, V 24, P 314210, doi : 10.1088/0953-8984/24/31/314210
- 9** S.M. Foiles, *Unexpected relaxation of a Ag layer on Cu(111)*, Surface Science, 1993, V 292, P 5, doi : 10.1016/0039-6028(93)90385-W
- 10** S. Terada, T. Yokoyama, N. Saito, Y. Okamoto and T. Ohta, *Growth and moiré superstructure of palladium films on Ni(111) studied by STM*, Surface Science, 1999, V 433-435, P 657, doi : 10.1016/S0039-6028(99)00138-7
- 11** T.G. Gopakumar, N. Néel, J. Kröger and R. Berndt, *Spatial modulation of d states in a nanoscale Co island*, Chemical Physics Letters, 2009, V 484, P 59, doi : 10.1016/j.cplett.2009.11.012
- 12** F. Lecadre, F. Maroun, I. Braems, F. Berthier, C. Goyhenex and P. Allongue, *AuNi alloy monolayer films electrodeposited on Au(111): An in situ STM study*, Surface Science, 2012, V 607, P 25, doi: 10.1016/j.susc.2012.08.012
- 13** M.-C. Marinica, C. Barreateau, D. Spanjaard and M.-C. Desjonquères, *Diffusion rates of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of an adisland nucleated at fcc or hcp sites*, Physical Review B, 2005, V 72, P 115402, doi : 10.1103/PhysRevB.72.115402
- 14** P.J. Feibelman, *Interlayer Self-Diffusion on Stepped Pt(111)*, Physical Review Letters, 1998, V 81, P 168, doi : 10.1103/PhysRevLett.81.168



# *Chapitre 3 – dépôt de métaux nobles sur Ni/Au(111)*

---

3.1 Introduction .....	47
3.2 Dépôt Ag sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111) .....	48
3.2.1 Résultats .....	48
3.2.2 Discussion .....	51
i) Interactions Ag/Ni.....	51
ii) Croissance Ag/Au(111)-1x1 .....	52
3.2.3 Conclusions .....	53
3.3 Dépôt Pd sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111).....	53
3.3.1 Résultats .....	53
3.3.2 Discussion .....	58
3.3.3 Conclusion.....	61
3.4 Dépôt de Au sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111) .....	61
3.4.1 Introduction .....	61
3.4.2 Résultats .....	62
i) Dépôt de Au sur Ni/AuPd(111) à -1.24VMSE .....	62
ii) Dépôt Au sur Ni/Au <sub>Pd</sub> (111) à différents potentiels.....	67
iii) dissolution sélective du nickel .....	71
3.4.3 Discussion .....	72
3.4.4 Conclusion.....	74
3.5 Conclusion du chapitre.....	74

---

## **3.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons étudier par STM in-situ la croissance électrochimique de  $B \in \{\text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}\}$  sur un substrat de Au(111) couvert par un dépôt de Ni. Ce dernier sera soit sous la forme d'îlots de hauteur monoatomique ou bien d'une couche monoatomique couvrant la quasi-totalité de la surface du substrat. Nous nous intéresserons en particulier aux phénomènes de substitution atomique et de ségrégation. Nous étudierons l'influence de la microstructure du dépôt de Ni et du substrat sur l'arrangement des atomes B. Nous examinerons aussi les éventuels processus de nucléation et de croissance préférentielle.

Comme le montre le Tableau 1, le choix des métaux B que nous avons fait offre un ensemble de métaux nobles ayant différentes affinités avec le nickel, induisant une structure volumique allant de la solution solide à la démixtion. En effet, on s'attend à ce que l'arrangement des atomes B sur le substrat Ni/Au(111) dépende en partie de l'enthalpie de mélange Ni-B.

	Pd	Au	Ag
Ni (eV/atome)	0.0	+0.11	+0.23

**Tableau 1. Enthalpies de mélange calculées pour des composées équiatomiques Ni-X où X = Pd, Au, Ag [1].**

Nous nous sommes aussi intéressés à la morphologie des dépôts B/Ni/Au(111) pendant la dissolution sélective de Ni, donnant des informations complémentaires sur les processus de substitution de Ni par B. Enfin, pour s'approcher au mieux de l'équilibre thermodynamique, la vitesse de dépôt du métal B est choisie suffisamment faible ( $\sim 0.05$  MC/min) au regard des possibilités expérimentales. De plus, pour que la microstructure de la couche de Ni soit ordonnée, le dépôt de Ni a été réalisé sur une surface Au(111) avec des bords de marches passivés par du palladium Au<sub>Pd</sub> (voir chapitre 2)

Le chapitre est divisé en trois parties traitant chacune d'un système B/Ni/Au<sub>Pd</sub>(111). Chacune des parties fait l'objet d'une discussion spécifique.

## 3.2 Dépôt Ag sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111)

### 3.2.1 Résultats

La Figure 1 montre un dépôt d'argent réalisé au potentiel  $U = -1.24 V_{MSE}$  sur une surface Ni/Au<sub>Pd</sub>(111). Le flux d'adatoms d'argent sur la surface est 0.06 MC/min correspondant au flux diffusif d'une solution 5 $\mu$ M en AgNO<sub>3</sub>. Pour éviter les problèmes liés à l'adsorption spécifique de chlorures sur l'argent, l'expérience est réalisée dans un électrolyte ne contenant pas de chlorure de potassium.

On identifie facilement les îlots de nickel dans les images de la Figure 1 car ils présentent une corrugation du moiré périodique et de symétrie hexagonale (période 2.2 nm, hauteur moyenne 1.3 Å) identique à celle observée dans le chapitre 2. L'argent forme des nanostructures allongées (« doigts ») et branchées orientées selon trois directions principales définies par les traits bleus. Leur hauteur est de 2.5 Å, ce qui indique que leur épaisseur est égale à un plan atomique. Leur largeur est souvent homogène suivant la longueur et vaut en moyenne 2.25 nm. Les doigts d'argent sont orientés à 30° (avec une certaine dispersion) par rapport aux directions atomiques denses du substrat que l'on repère grâce à l'orientation du moiré (voir chapitre 2).

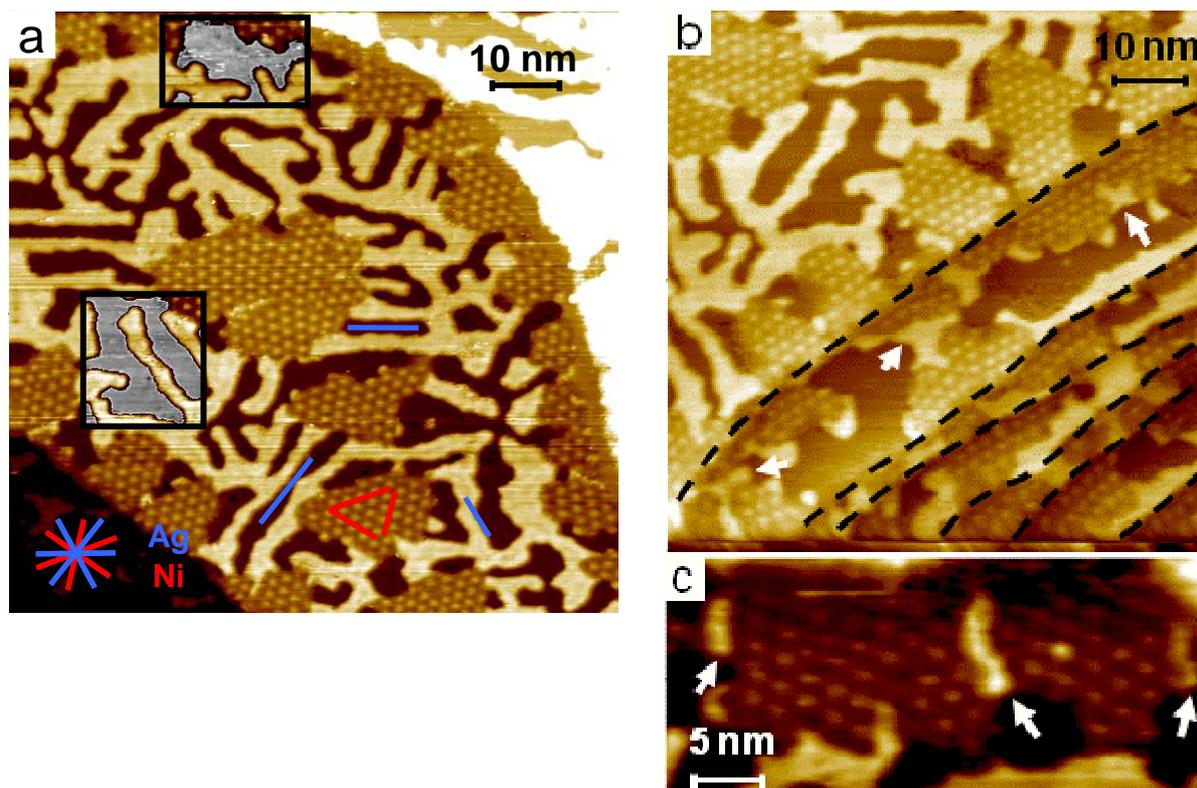


Figure 1. (a) image STM ( $94 \times 94$ ) nm<sup>2</sup> du dépôt de Ag/Ni. Les traits bleus indiquent l'orientation typique des doigts d'argent, et les traits rouges l'orientation des rangées denses du moiré. Le gris sur l'image correspond à des régions du dépôt où nous avons utilisé deux échelles de couleurs pour les hauteurs : le gris pour le substrat, et le marron pour l'argent et le nickel. (b) image STM ( $75 \times 75$ ) nm<sup>2</sup>. Les positions des marches du substrat sont indiquées par des lignes pointillées noires. (c) image STM ( $40 \times 17.5$ ) nm<sup>2</sup>. Les flèches blanches indiquent des îlots d'argent mouillant le nickel. (a) – (c)  $U = -1.10V_{MSE}$ .

Il est remarquable qu'aucun germe d'argent ne soit visible sur les îlots compacts de nickel. L'argent mouille  $\sim 55\%$  de la périphérie des îlots de nickel lorsque ces derniers sont sur une grande terrasse d'or. Par contre, sur les petites terrasses, la Figure 1b montre que l'argent mouille le nickel et peut entièrement combler une zone laissée vacante entre deux îlots de Ni (Figure 1c). Enfin, les régions grises de la Figure 1a montrent que le substrat Au<sub>Pd</sub>(111) resté nu est plan et conserve donc sa structure atomique ( $1 \times 1$ ). Nous avons vu dans le chapitre 2 que la surface Au<sub>Pd</sub>(111) restait ( $1 \times 1$ ) après le dépôt de Ni. Le dépôt d'argent n'induit donc pas non plus de reconstruction de la surface Au<sub>Pd</sub>(111).

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la microstructure de la couche d'argent nous avons étudié sa dissolution. La dissolution sélective et complète du nickel démarre au potentiel seuil de dissolution de la monocouche Ni/Au ( $\sim -0.98 V_{MSE}$ ). La Figure 2a montre les nanostructures d'Ag laissées après dissolution du Ni. L'évolution de leur topographie en fonction du potentiel d'électrode est frappante. Alors que la topographie de la surface du dépôt d'Ag ne présente qu'une faible corrugation à  $-1.0V_{MSE}$  (Figure 2a), on observe l'apparition de zones sombres vers le potentiel  $-0.7V_{MSE}$  (Figure 2b) au sein des nanostructures. La coupe

Figure 2b indique que la différence de hauteur apparente entre les zones sombres et claires est  $\sim 1 \text{ \AA}$  : la hauteur des zones sombres est de  $1.6 \text{ \AA}$  par rapport au substrat et celle des zones claires est  $2.6 \text{ \AA}$  (comparer les coupes Figure 2a,b). Les régions sombres représentent ici  $\sim 40\%$  du dépôt Ag.

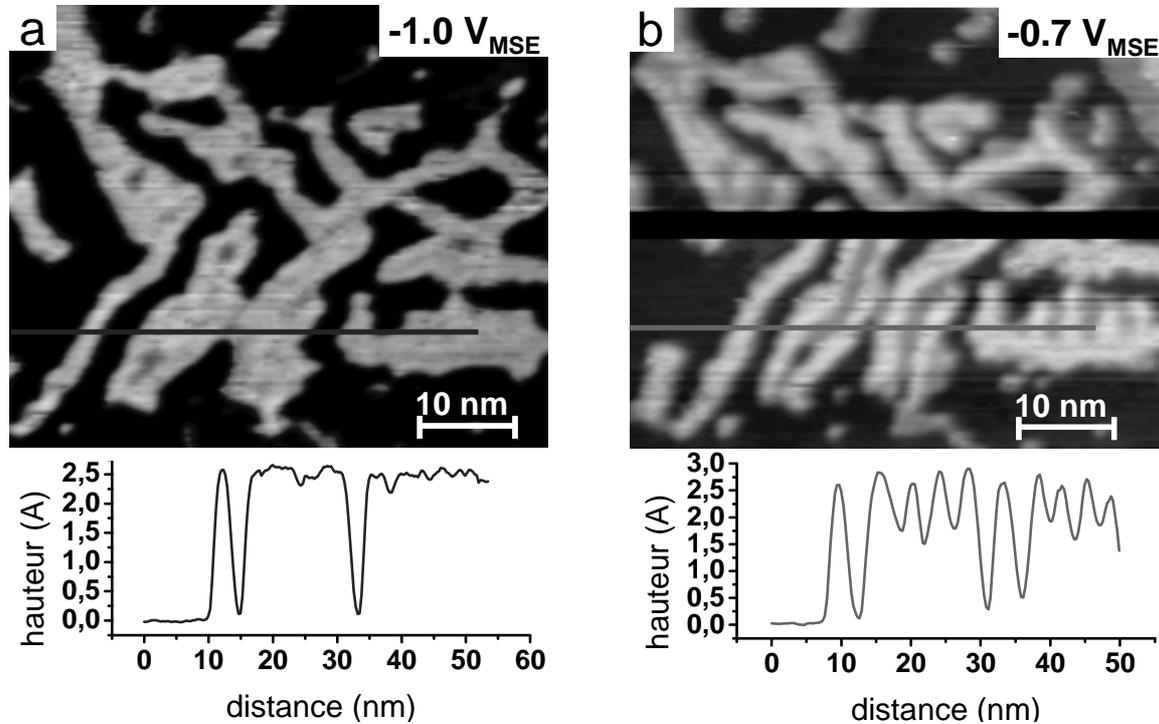


Figure 2. Evolution de la morphologie de Ag/Au(111)-(1x1) en fonction du potentiel. (a)(b) images STM ( $55 \times 44 \text{ nm}^2$ ) montrant la même région du dépôt à deux potentiels différents. Les profils de hauteurs ont été réalisés suivant les traits violet et vert.

La Figure 3 montre la dissolution du dépôt d'argent entre  $-0.7 \text{ V}_{\text{MSE}}$  et  $+0.3 \text{ V}_{\text{MSE}}$ . L'image correspond à une autre région du dépôt de la Figure 2 où les régions claires forment un réseau de filaments. Suite au saut de potentiel entre  $-0.7$  et  $-0.2 \text{ V}_{\text{MSE}}$  (Figure 3a, b), les régions sombres se dissolvent préférentiellement. Une couche d'origine inconnue est aussi visible sur le substrat. Celle-ci est apparue 25 minutes après le saut de potentiel jusqu'à  $-0.7 \text{ V}_{\text{MSE}}$ , et ne semble donc pas liée à la couche d'argent. La Figure 3c montre la dissolution partielle des filaments au potentiel  $+0.3 \text{ V}$  qui tend à les fragmenter en un chapelet de petits îlots nanométriques. Les îlots restent localisés sur le motif des filaments (absence de mobilité de surface).

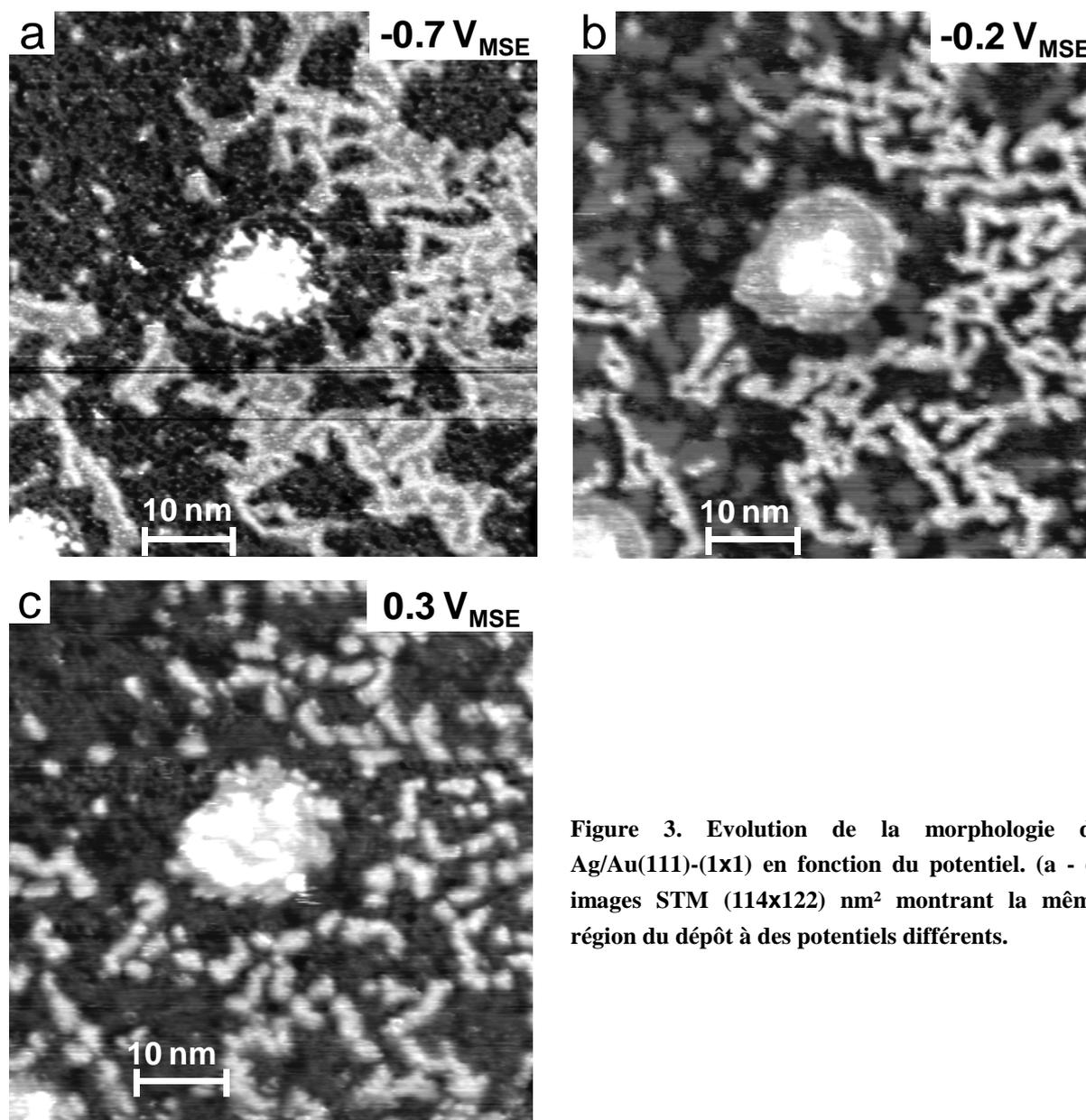


Figure 3. Evolution de la morphologie de Ag/Au(111)-(1x1) en fonction du potentiel. (a - c) images STM ( $114 \times 122$ ) nm<sup>2</sup> montrant la même région du dépôt à des potentiels différents.

### 3.2.2 Discussion

Compte tenu de la forte surtension utilisée pour déposer l'argent ( $U = -1.24 \text{ V}_{\text{MSE}}$ ), on peut considérer que le flux d'atomes d'argent sur le substrat est spatialement homogène. Comme le taux de couverture est  $\theta_{\text{Ni}} \sim 0.5$ , on peut alors considérer que 50% des adatoms d'argent sont générés sur le Ni et 50% sur l'or.

#### i) Interactions Ag/Ni

L'absence totale d'îlot d'argent sur les îlots nickel (Figure 1 et 2) indique que les adatoms Ag interagissent peu avec la monocouche de Ni et que leur longueur de diffusion est plus longue que la dimension latérale des îlots de Ni, ce qui leur permet, avec cette vitesse de dépôt, de s'incorporer sur des sites de plus grande coordination, au bord des îlots de Ni.

Le fait que les îlots de Ni ne soient pas complètement entourés par le dépôt d'argent n'est pas dû à une interaction faible Ag/Ni. En effet, les observations STM du dépôt Ni/Ag(111) démontrent qu'il existe une forte interaction au niveau des bords de marche du substrat Ag(111) [2]. Nos observations sont concordantes, car en certains endroits, la monocouche Ag/Au épouse parfaitement le contour des îlots Ni/Au (voir flèches, Figure 1b). On note aussi que des adatoms Ag sont capables de combler des régions très étroites restées libres entre deux îlots de Ni, avant leur coalescence complète (voir flèches, Figure 1c). On peut donc conclure que c'est la croissance particulière Ag/Au<sub>Pd</sub>(111) (voir discussion plus bas) qui est à l'origine du mouillage partiel des îlots de Ni par les nanostructures d'argent. Cette question est discutée dans le paragraphe suivant.

### ii) Croissance Ag/Au(111)-(1x1)

La formation de structures branchées sur la surface Au(111)-(1x1) est très surprenante. L'excellent accord entre les paramètres de maille de l'argent et de l'or ( $\ll 1\%$ ) permet d'écarter l'effet de contraintes et la surface d'or non reconstruite (*ie* isotrope) de l'or ne saurait de prime abord guider la formation de telles structures. En outre, l'angle de  $\sim 30^\circ$  mesuré entre ces directions privilégiées et les rangées denses du moiré Ni/Au(111) implique que les bords de marches des structures d'Ag sont orientés parallèlement à la direction  $\langle 11-2 \rangle$ . Suivant cette direction, les atomes en bords de marche sont situés sur des sites crans peu stabilisés (Figure 4), ce qui ne permet pas d'expliquer la direction des doigts. Les images Figure 1 montrent d'ailleurs que les bords des doigts ne sont localement pas orientés suivant cette direction  $\langle 11-2 \rangle$  a priori peu favorable.

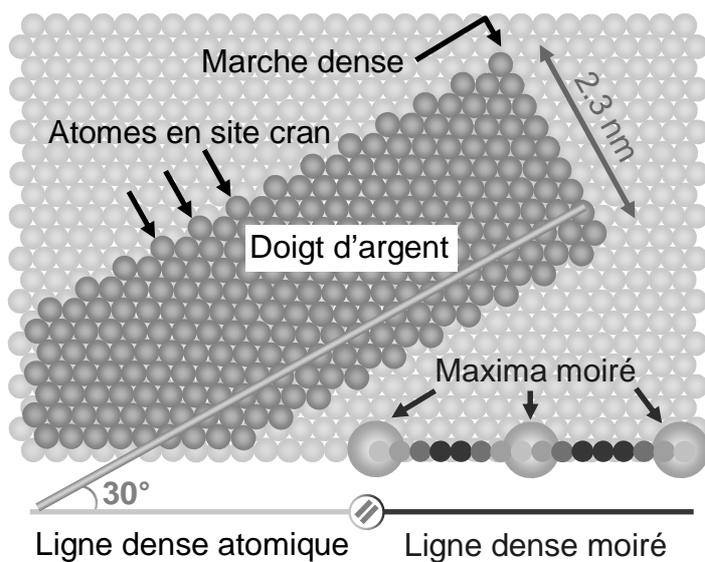


Figure 4. Microstructure modèle pour un doigt orienté à  $30^\circ$  des directions atomiques denses du substrat.

L'évolution avec le potentiel de la topographie des nanostructures d'Ag (Figures 2 et 3) est similaire à celle observée pour le dépôt d'argent sur la surface reconstruite (voir annexe). Une première transition est observée entre  $-0.7$  et  $-0.45V_{MSE}$  où une partie du dépôt voit sa hau-

teur apparente diminuer alors que le reste du dépôt conserve sa hauteur initiale. Des expériences complémentaires, nous permettent de dire que la transition de topographie a lieu à  $-0.7V_{MSE}$ . En outre la transition est complètement réversible en fonction du potentiel, c'est-à-dire que la hauteur des zones sombres redevient égale à celle des zones claires si  $U < -0.7V_{MSE}$ . D'après Kibler *et al* [3], le potentiel de charge nulle d'une monocouche d'argent déposée sur l'or est à  $-0.9V_{MSE}$ . La transition observée n'est donc pas très éloignée du potentiel de charge nulle (PZC) ce qui rend probable que celle-ci soit due à l'adsorption d'anions comme les sulfates [4]. Par analogie avec le dépôt d'argent sur Au(111)-(22 x  $\sqrt{3}$ ) (annexe), les régions du dépôt dont la hauteur apparente par rapport au substrat d'or ne change pas contiennent probablement de l'or (dont la hauteur apparente est indépendante du potentiel) qui proviendrait de la formation d'un alliage AgAu avec le substrat et les régions devenues basses sont constituées d'argent quasi-pur. On comprend alors que les régions hautes se dissolvent à un potentiel plus positif que les régions basses tout en laissant de petits îlots sur le substrat qui sont donc constitués par les atomes d'or présents dans les régions hautes.

Le motif formé par les régions hautes après dissolution des régions basses (Figure 3b) ressemble aux doigts vus sur la Figure 1. Nous supposons donc que la formation de l'alliage AgAu est responsable de l'apparition de ces structures anisotropes. Le mécanisme précis de la croissance des doigts nous échappe cependant.

### 3.2.3 Conclusions

Dans nos conditions de dépôt, l'argent interagit peu avec les îlots de nickel. Aucun germe d'une seconde couche ne s'est développé sur les îlots de nickel, et l'argent n'entoure pas le nickel en préférant former des structures anisotropes sur la surface de l'or.

Les nanostructures d'argent subissent plusieurs transformations vers les potentiels positifs. Ces transformations indiquent que certaines régions du dépôt sont pures en Ag et d'autres sont constituées d'un alliage AgAu. L'organisation de ces régions ressemble aux structures anisotropes formées par l'argent à plus faible recouvrement suggérant que la formation de l'alliage est responsable de l'apparition de ces structures.

## 3.3 Dépôt Pd sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111)

### 3.3.1 Résultats

Deux dépôts de palladium sur nickel sont présentés dans cette partie. Le Tableau 2 résume les conditions de dépôt de la couche de passivation (Pd), celle du nickel et celle du palladium. Compte tenu des temps de dépôt, le taux de couverture attendu pour le nickel est plus faible pour le dépôt II alors que le taux de recouvrement du palladium est plus faible pour le dépôt I.

Etape	Temps de dépôt	
	Dépôt I	Dépôt II
1. blocage reconstruction K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 10μM, 0V <sub>MSE</sub>	20s	
2. dépôt de nickel NiSO <sub>4</sub> 62.5μM, -1.24V <sub>MSE</sub>	40s θ <sub>Ni</sub> = 0.4MC	20s θ <sub>Ni</sub> = 0.23MC
3. dépôt de palladium K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 8.7μM, -1.24V <sub>MSE</sub>	200s	650s

Tableau 2. Conditions de dépôt de Pd/Ni

La Figure 5 montre la morphologie des deux types de dépôts. Dans toutes les images, les îlots de Pd entourés par une ligne noire ont été formés lors de l'étape 1.

- Dépôt I (Figure 5a): les îlots de nickel sont facilement reconnaissables car ils présentent une corrugation hexagonale de période moyenne 2.15 nm liée à l'effet moiré (hauteur moyenne 1.3 Å). Le recouvrement de ces îlots est θ<sub>Ni</sub> = 0.4MC. Le palladium déposé à l'étape 3 forme des bandes d'environ 2 nm de largeur qui entourent quasi-entièrement les îlots de nickel. Leur hauteur apparente vaut ~1.4 Å. Quelques îlots d'épaisseur biatomique sont visibles mais leur taux de couverture est inférieur à 1% (cercles blancs Figure 5a).

- Dépôt II (Figure 5b): les îlots de nickel ont une hauteur moyenne de 1.08 Å et un recouvrement de 0.23 MC. Ils sont composés de régions hautes (~1.4 Å) et basses (~0.7 Å) de 1-2 nm de diamètre qui alternent sans former un arrangement ordonné. Le palladium forme des bandes de largeur uniforme de 5 nm entourant les îlots de nickel et qui présentent une corrugation de faible amplitude (~0.2 Å, cadre blanc pointillé Figure 5b). L'absence de la corrugation ordonnée sur les îlots de Ni indique qu'ils ne sont plus composés de nickel pur. On observe aussi beaucoup d'îlots de hauteur biatomique.

La Figure 6 montre un histogramme des hauteurs (mesurées par rapport à la surface de Au(111)) des îlots biatomiques situés sur le palladium (courbe rouge) et sur le nickel (courbe noire). Dans les deux cas, la hauteur apparente de ces îlots est de 3 Å.

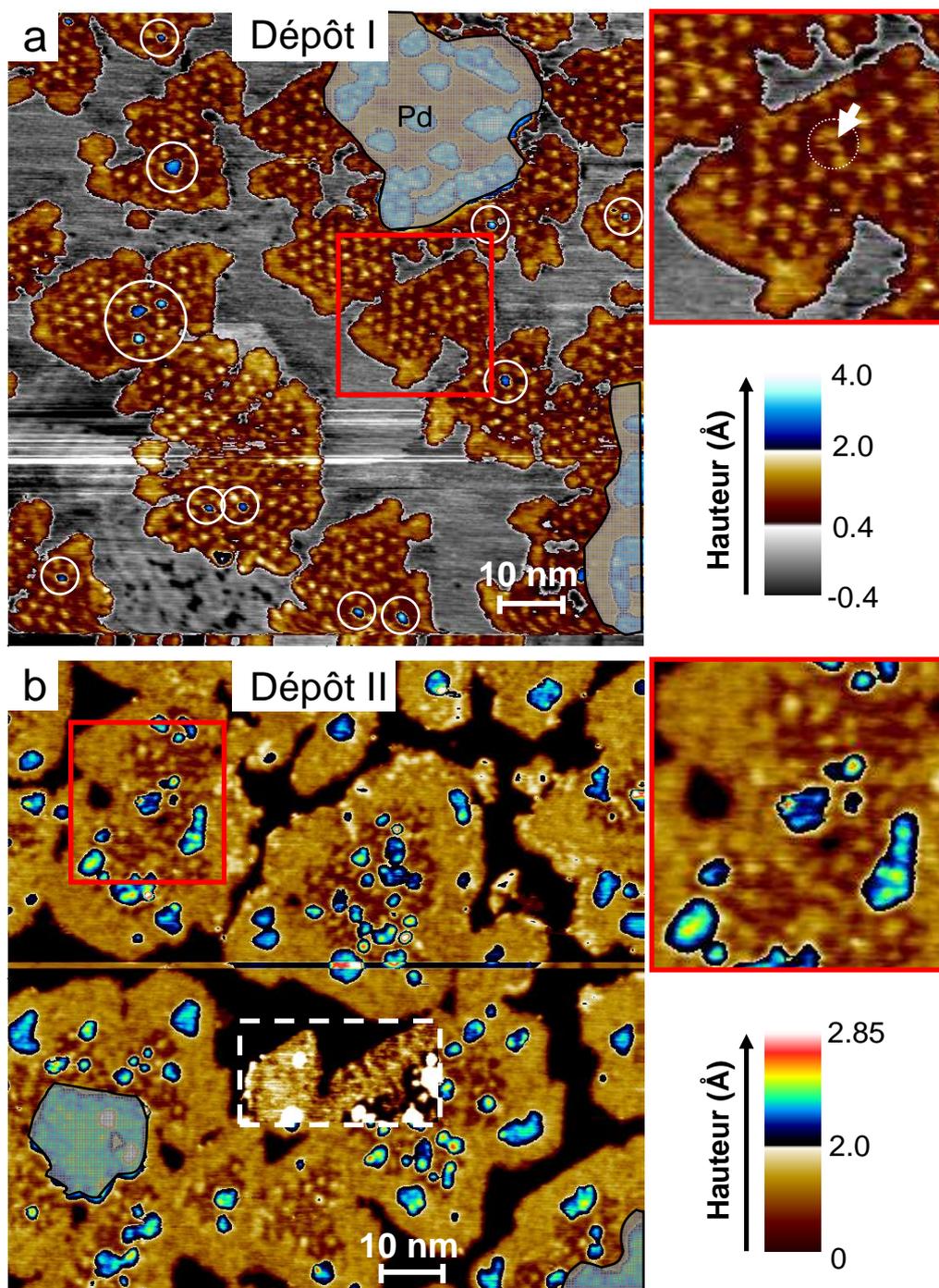


Figure 5. (a) image STM in situ ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> du dépôt I. (b) image STM in situ ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> du dépôt II. Le cadre blanc pointillé dans **b** délimite une région où le contraste a été augmenté. Les images dans la colonne de droite sont des agrandissements des régions dans les cadres rouges de la colonne de gauche. Les régions grisées cachent les zones couvertes par le palladium déposé lors de l'étape 1.

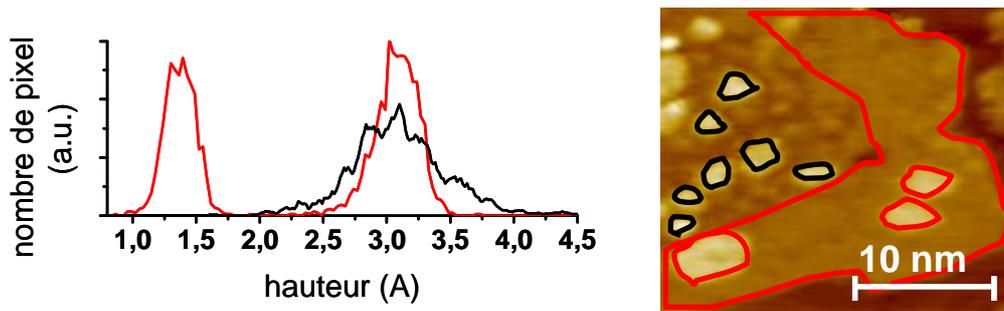


Figure 6. Courbe noire : Histogramme des hauteurs des îlots biatomiques situés sur le nickel (dépôt II); Courbe rouge : Histogramme des hauteurs des bandes de palladium et des îlots biatomiques situés dessus. L'origine des abscisses est la surface Au(111). L'image de droite montre un exemple des régions sélectionnées qui sont entourées en rouge et noir suivant le code couleur de l'histogramme.

Pour déterminer la quantité totale de palladium déposé ( $\theta_{Pd}$ ), nous avons dissout sélectivement le nickel. Les images de la Figure 7 montrent l'état final de la surface après dissolution *complète* du nickel. Pour le dépôt I, la dissolution du nickel débute à  $U \sim -0.95V_{MSE}$ . L'image de la Figure 7a a pu être enregistrée dans la même région que celle de la Figure 5a. Dans ce cas, la dissolution du Ni laisse place à de nombreux îlots de palladium de 0.5 – 2 nm de diamètre, ce qui suggère que les îlots de Ni contenaient du palladium. On estimera la composition des îlots dans la discussion. Pour le dépôt II, la dissolution du nickel débute à  $U \sim -0.8V_{MSE}$ . La région imagée après dissolution (Figure 7b) n'étant pas la même qu'avant dissolution, il est difficile d'identifier l'empreinte initiale des îlots de nickel dans la structure complexe restante. Pour les deux dépôts, la dissolution du nickel débute à un potentiel plus positif que celui de Ni pur.

La Figure 8 compare la position des îlots nanométriques révélés par la dissolution du nickel avec la corrugation des îlots de nickel avant dissolution. Dans environ 60% des cas, la présence d'un îlot de palladium après dissolution est corrélée à une anomalie dans le motif du moiré du nickel ou bien à un îlot biatomique. Une anomalie peut se présenter comme un désordre dans la position des maxima du moiré ou bien par la présence de maxima additionnels souvent dans les régions de sites creux du moiré (Figure 8a cercles bleus). Par ailleurs, des îlots de palladium ont été retrouvés à l'aplomb d'un îlot biatomique dans 6 cas sur 8. L'observation de ces coïncidences est possible grâce à la faible mobilité du palladium sur Au(111).

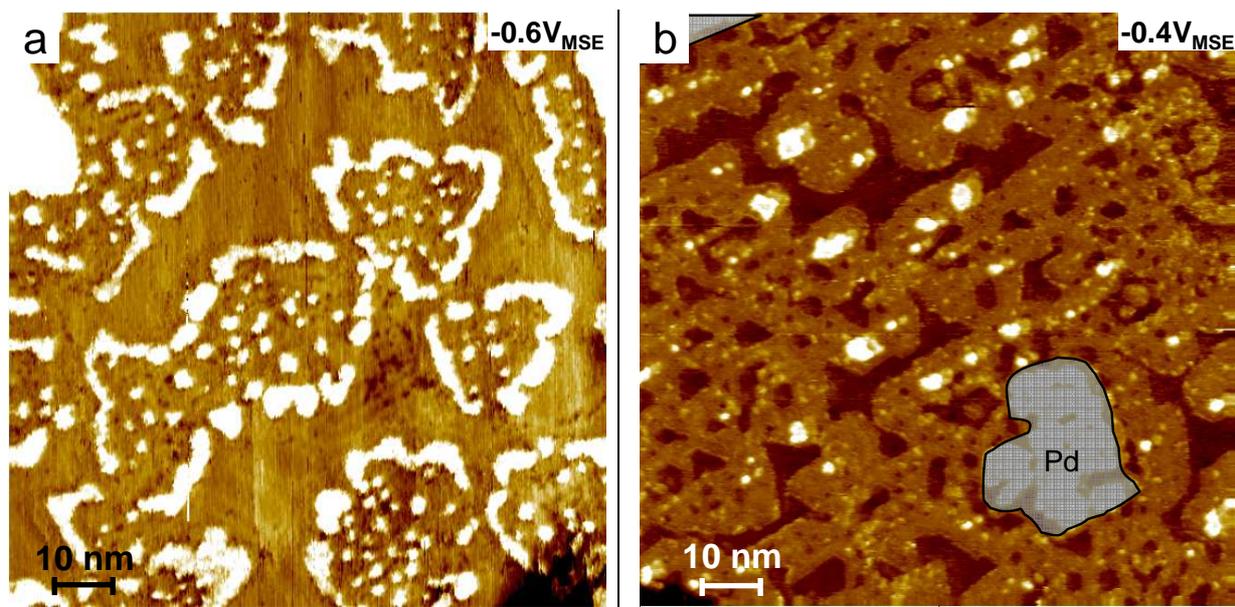


Figure 7. Images STM ( $100 \times 100$ )  $\text{nm}^2$  des dépôts I (a) et II (b) après dissolution sélective du nickel. L'image de la dissolution du dépôt I a été enregistrée dans la même région que l'image de la Figure 5a.

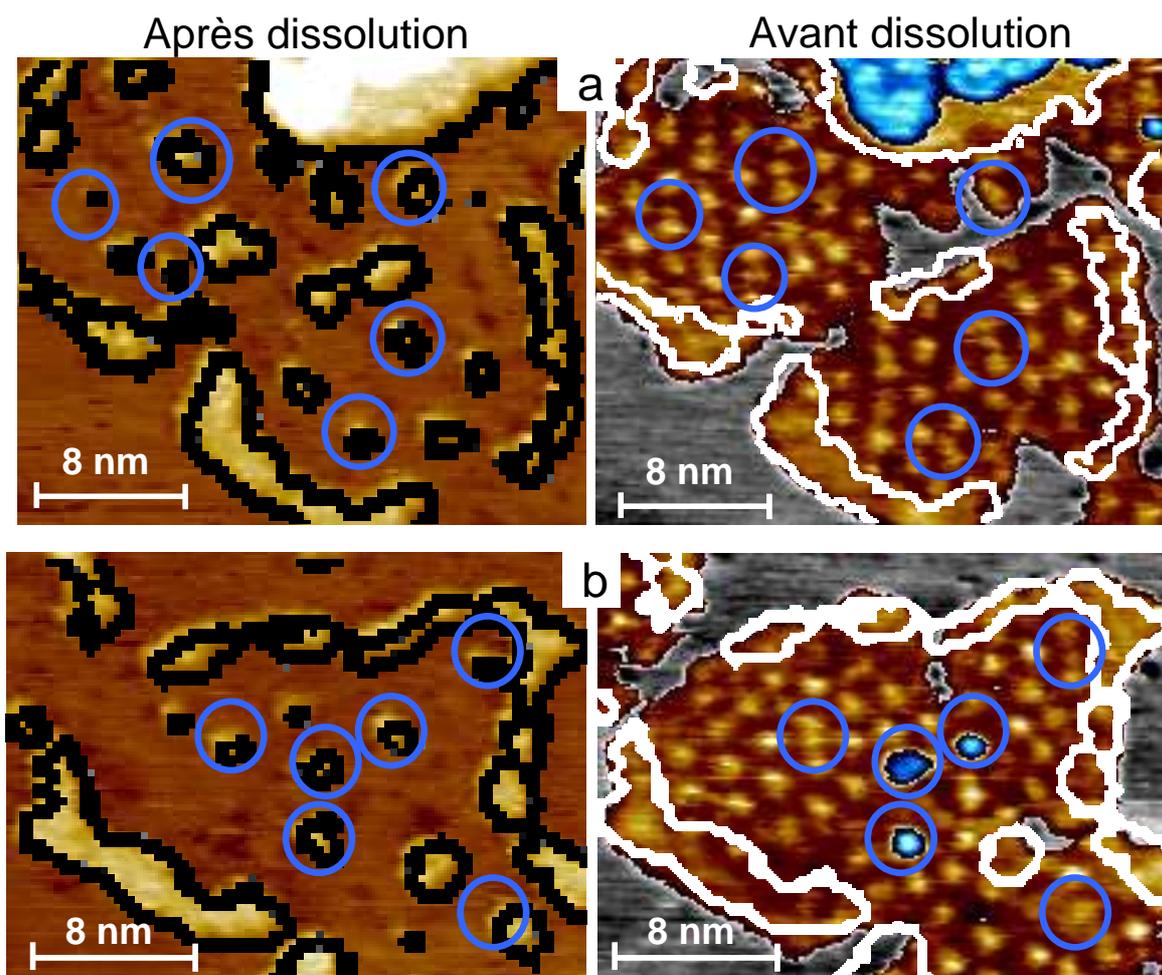


Figure 8. Corrélation de la position des îlots de palladium après dissolution sélective du nickel avec la corrugation de la couche avant dissolution. (a) image STM ( $30 \times 24$ )  $\text{nm}^2$  (b) image STM ( $30 \times 22$ )  $\text{nm}^2$

La Figure 9 montre les premiers stades de la dissolution du nickel pour le dépôt I. Après un saut de potentiel à  $-1.0 \text{ V}_{\text{MSE}}$  (seuil de dissolution du nickel), les images Figure 9b et c montrent que les îlots monocouches de Ni sont parfaitement stables probablement grâce à la présence du palladium. Par contre, la quasi totalité des îlots biatomiques disparaît peu de temps après l'échelon de potentiel. Seul un îlot (Figure 9c flèche rouge) résiste à la dissolution jusqu'à  $-0.9 \text{ V}_{\text{MSE}}$ . On peut ainsi conclure que les îlots biatomiques sont majoritairement composés de nickel. Malheureusement nous n'avons pas pu suivre la dissolution des îlots biatomiques du dépôt II.

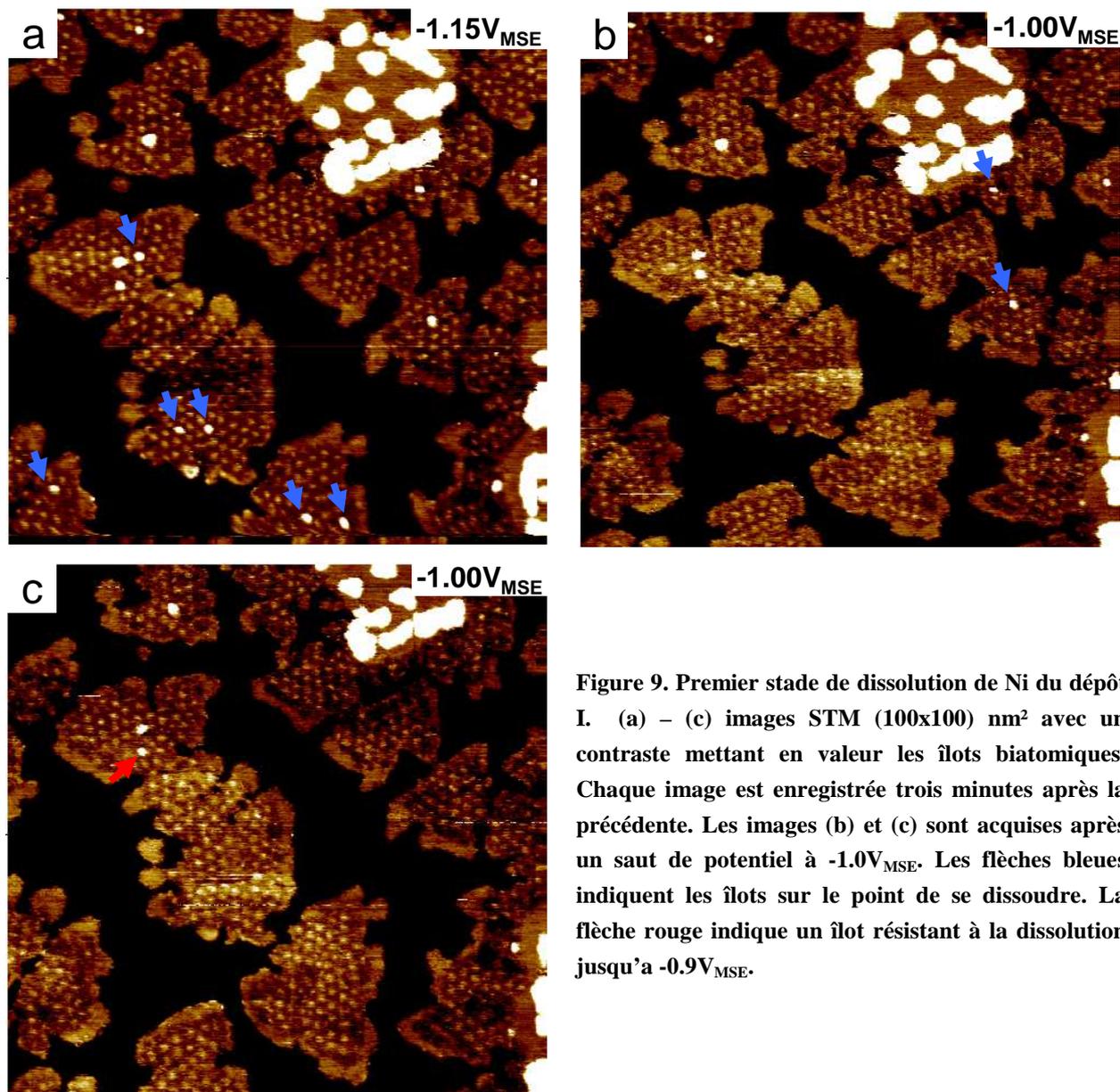


Figure 9. Premier stade de dissolution de Ni du dépôt I. (a) – (c) images STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) avec un contraste mettant en valeur les îlots biatomiques. Chaque image est enregistrée trois minutes après la précédente. Les images (b) et (c) sont acquises après un saut de potentiel à  $-1.0 \text{ V}_{\text{MSE}}$ . Les flèches bleues indiquent les îlots sur le point de se dissoudre. La flèche rouge indique un îlot résistant à la dissolution jusqu'à  $-0.9 \text{ V}_{\text{MSE}}$ .

### 3.3.2 Discussion

Dans nos conditions opératoires, le dépôt de Pd est limité par le transport en solution. Le flux d'adatoms de Pd généré sur la surface est donc uniforme à l'échelle micrométrique. La quan-

tité de palladium déposée est donc identique sur la surface libre Au(111) et sur les îlots de Ni préexistants.

- Les adatoms de Pd générés sur la surface d'or s'incorporent au niveau des bords des îlots de Ni comme le montre la formation de bandes de Pd entourant quasi parfaitement les îlots initiaux de Ni. La largeur uniforme des bandes de palladium indique une croissance de type avancé de marche « step flow ».

- La question est plus complexe concernant les atomes de palladium déposés directement sur les îlots de Ni. Ceux-ci conduisent pour partie à la formation d'un alliage NiPd *par insertion d'atomes de Pd dans la monocouche Ni*. La dissolution sélective du dépôt I laisse en effet place à des îlots nanométriques (Figure 7a). De plus, nous pensons que la corrugation désordonnée des îlots de nickel du dépôt II est due à l'insertion du palladium qui perturbe le motif du moiré du nickel. Reste maintenant à savoir que deviennent les atomes de Ni éjectés par l'insertion du palladium, et quels sont les sites préférentiels pour la substitution.

Dans le cas du dépôt I, les îlots biatomiques sont clairement très riches en Ni voir formés de nickel pur car ils sont instables à  $-1.0 V_{MSE}$  (Figure 9) qui est aussi le seuil de dissolution du nickel. Dans le cas du dépôt II, les îlots biatomiques sont probablement constitués d'un alliage PdNi. Les îlots biatomiques situés sur les bandes de palladium sont riches en Pd car ils ne présentent pas de corrugation moiré. En outre leur hauteur apparente ( $3 \text{ \AA}$ ) est seulement  $0.2 \text{ \AA}$  moins élevée que celle d'îlots biatomiques de Pd (mesure réalisée après dissolution du nickel). Ces îlots sont donc constitués d'un alliage riche en palladium. La comparaison des histogrammes des hauteurs (Figure 6) des îlots biatomiques situés sur le nickel (courbe noire) et sur les bandes de palladium (courbe rouge) indique que ces premiers sont probablement riches en nickel du fait de leur distribution de hauteur très large.

Afin de déterminer la composition chimique des îlots monocouches, le tableau 3 rassemble les taux de recouvrements mesurés sur les images STM avant et après dissolution dans les Figures 5 et 7. La nomenclature utilisée dans le tableau est explicitée Figure 10. Les îlots biatomiques sur les bandes du palladium sont considérés ici comme des îlots de palladium purs.

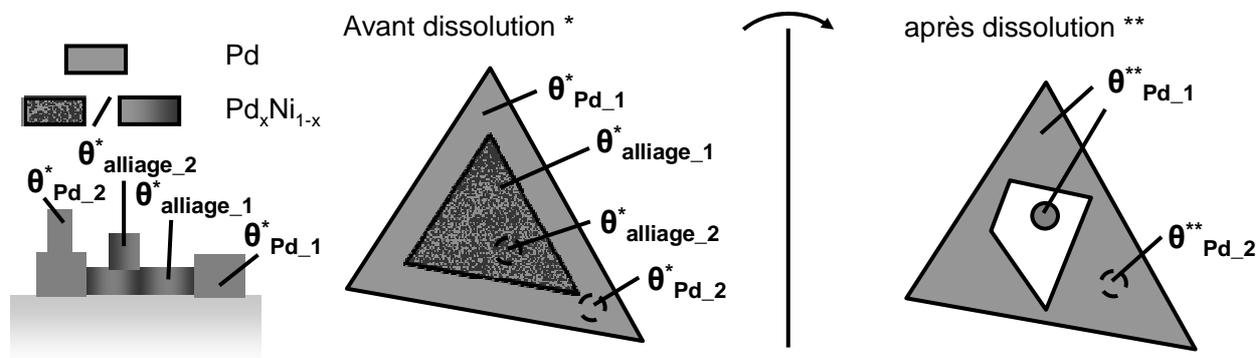


Figure 10. Dénomination des différentes régions des couches.

	$\theta^*_{Pd_1}$	$\theta^*_{Pd_2}$	$\theta^*_{alliage_1}$	$\theta^*_{alliage_2}$	$\theta^{**}_{Pd_1}$	$\theta^{**}_{Pd_2}$	composition
Dépôt I	0.19 MC	0 MC	0.4 MC	0.01 MC	0.24 MC	0 MC	Pd <sub>12</sub> Ni <sub>88</sub>
Dépôt II	0.5 MC	0.04 MC	0.23 MC	0.04 MC	0.72 MC	0.03 MC	Pd <sub>78</sub> Ni <sub>22</sub>

Tableau 3. Taux de couverture des différentes régions distinguées.

Pour calculer la stœchiométrie des îlots monocouches Pd<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>, nous déterminons dans un premier temps la quantité de nickel présente dans le dépôt avant dissolution. Pour cela, nous commençons par effectuer la différence entre la quantité de matière déposée ( $\theta_{Ni} + \theta_{Pd} = \Sigma \theta^*$ ) et la quantité de matière restante après dissolution du nickel ( $\theta_{Pd} = \Sigma \theta^{**}$ ) :

$$\theta_{Ni} = \Sigma \theta^* - \Sigma \theta^{**} \quad (1)$$

La valeur du recouvrement du nickel déduite est ensuite divisée par le recouvrement des îlots de nickel pour obtenir la composition en nickel. La composition en palladium est alors simplement déduite de la composition en nickel.

$$x = 1 - [\theta_{Ni} / (\theta^*_{alliage_1} + \theta^*_{alliage_2})] \quad (2)$$

En utilisant ce système d'équations et les recouvrements tabulés, on déduit que la stœchiométrie de l'alliage du dépôt I est Pd<sub>12</sub>Ni<sub>88</sub>. La même méthode pour le dépôt II donne Pd<sub>78</sub>Ni<sub>22</sub>.

Grâce aux valeurs tabulées, il est aussi possible d'obtenir des informations sur le transport des adatoms de palladium sur le nickel. Le recouvrement du palladium par rapport au nickel pour le dépôt I est par définition égal à la stœchiométrie de l'alliage, c'est-à-dire 12%. En utilisant les valeurs de  $\theta^*_{alliage_1}$  et de  $\theta^*_{Pd_1}$ , on déduit que le recouvrement du palladium par rapport au reste de la surface est 30%, ce qui est supérieur à la valeur trouvée au sein des îlots de Ni. Nous pouvons conclure que les îlots de nickel ne piègent pas efficacement les adatoms de palladium, car dans nos conditions (dépôt limité par la diffusion) le recouvrement du palladium devrait être uniforme.

D'après l'instabilité des îlots biatomiques du dépôt I au potentiel -1.0 V<sub>MSE</sub>, ceux-ci sont principalement constitués de nickel. Les îlots biatomiques sont donc, au moins en partie, formés par les atomes de nickel expulsés des îlots Ni/Au, par échange avec des adatoms de Pd. Cependant, leur recouvrement vis-à-vis des îlots de nickel initialement déposés est seulement de 2.5% pour le dépôt I et de 17% pour le dépôt II. Ces valeurs sont très inférieures à la stœchiométrie des alliages formés qui contiennent ~12 et ~78% de palladium pour les dépôts I et II respectivement. Cette différence suggère que le nickel extrudé s'est dissout en solution ou bien incorporé aux bandes de palladium bordant les îlots de nickel. Si le processus d'incorporation était le plus efficace, nous devrions observer des bandes de palladium contenant 20 à

25% de Ni, ce qui n'est manifestement pas le cas d'après les images STM. La dissolution des adatoms de nickel paraît donc plus probable même si les îlots de nickel devraient être parfaitement stables au potentiel de dépôt du palladium. Un adatome de Ni est certainement moins stable qu'un îlot de Ni à cause du nombre réduit de voisins, favorisant ainsi sa dissolution.

Pour le dépôt I, la corrélation existant entre la position des îlots nanométriques de palladium après dissolution et la corrugation de la couche avant dissolution suggère que la substitution induit initialement la formation d'inclusions de Pd suffisamment petites pour ne pas perturber le moiré. La position de certaines des inclusions de palladium montre que la substitution des atomes de nickel peut se faire en site creux. Pour le dépôt II, la présence de larges inclusions de palladium (~2 nm) indique alors que la substitution des atomes de Ni par des atomes de Pd se poursuit à la frontière Pd-Ni. Le schéma Figure 11 résume ce mécanisme.

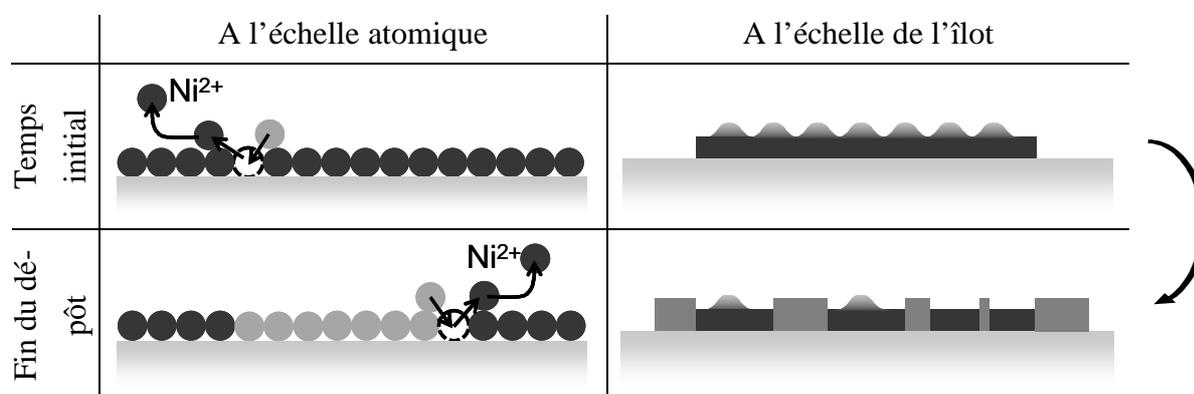


Figure 11. Modification de la microstructure d'une couche de Ni/Au<sub>Pd</sub>(111) par un dépôt de palladium.

### 3.3.3 Conclusion

Le dépôt de palladium sur des îlots monocouches de nickel déposés sur Au(111) conduit à la formation d'un alliage NiPd. Il existe donc un processus de substitution du nickel par le palladium qui une fois amorcé sur le nickel pur se poursuit principalement à la frontière PdNi. Le nickel ainsi extrudé est principalement rejeté en solution.

## 3.4 Dépôt de Au sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111)

### 3.4.1 Introduction

Le couple nickel-or possède une enthalpie de mélange se situant à mi-chemin entre l'enthalpie de mélange AgNi et PdNi. Contrairement aux deux précédents systèmes où seul le dépôt sur des îlots de nickel a été étudié, nous avons étudié à la fois le dépôt d'or sur des îlots de nickel et sur une monocouche complète de nickel. Nous montrerons ainsi qu'il existe des phénomènes de substitution entre l'or et le nickel, et que ceux-ci se font préférentiellement sur certains

sites de la corrugation moiré. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence du potentiel sur le processus de substitution et nous montrerons que le phénomène diminue pour des potentiels très négatifs.

### 3.4.2 Résultats

#### i) Dépôt de Au sur Ni/AuPd(111) à $-1.24V_{MSE}$

Deux dépôts Au/Ni à  $-1.24V_{MSE}$  sont présentés ici. Le dépôt I consiste en un dépôt d'or sur des îlots de nickel monocouches avec  $\theta_{Ni} \sim 0.4$ . Le dépôt II est un dépôt d'or sur une monocouche de nickel avec  $\theta_{Ni} \sim 1$ , réalisé en plusieurs étapes à faible vitesse de dépôt (0.01 MC/min). Le dépôt II a été réalisé en plusieurs fois permettant l'observation par STM de l'évolution de la morphologie en fonction de la quantité d'or déposée. En effet, comme Au est un métal plus noble que Ni, il n'est pas possible de contrôler avec le potentiel sa vitesse de dépôt sans dissoudre Ni, empêchant ainsi l'observation de la croissance de Au par STM en temps réel. Le détail des procédures de dépôt est donné Tableau 4.

Etape	Dépôt I	Dépôt II
1. blocage reconstruction $K_2PdCl_4$ 10 $\mu$ M, 0 $V_{MSE}$ ,	20s	
2. dépôt de nickel	NiSO <sub>4</sub> 62.5 $\mu$ M, $-1.24V_{MSE}$ 20s $\theta_{Ni} \sim 0.4$	NiSO <sub>4</sub> 125 $\mu$ M, $-1.15V_{MSE}$ , 250s $\theta_{Ni} \sim 1$
3. dépôt d'or	$-1.24V_{MSE}$	
	HAuCl <sub>4</sub> 17.5 $\mu$ M, 650s (0.05 MC/min)	HAuCl <sub>4</sub> 2.5 $\mu$ M, 174 + 359 + 317 + 326s ( $\sim 0.01$ MC/min)

**Tableau 4. Routines de dépôt utilisées pour les dépôts de Au/Ni présentés Figure 12.**

La couche de nickel réalisée pour le dépôt II est présentée Figure 12. Elle ne présente aucun germe d'une seconde couche, mais contient des trous nanométriques qui seront par la suite remplis par l'or. La position de la plupart des trous est en phase avec celles des maxima du moiré (voir statistique plus bas).

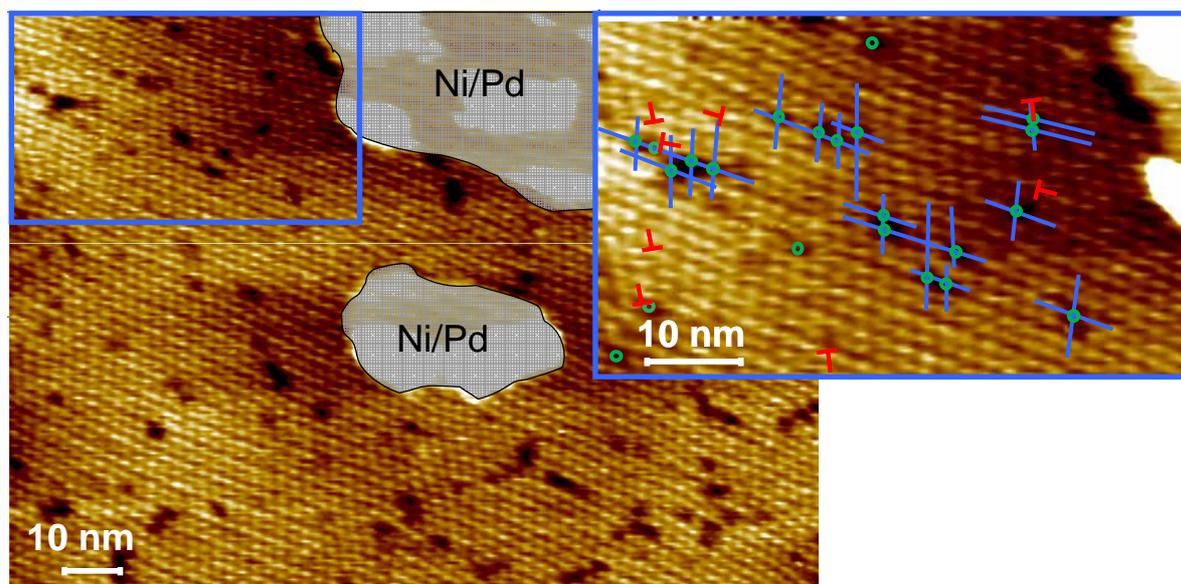


Figure 12. Image STM ( $138 \times 100$ ) nm<sup>2</sup> de la couche de nickel du dépôt II avant le dépôt d'or. Les cercles verts notent la position des trous par rapport au motif moiré. Les formes en « T » localisent les dislocations coins du moiré. Noter l'absence d'îlots Ni seconde couche.

La Figure 13a (dépôt I) montre des îlots de nickel avec un moiré ordonné entourés par une bande d'or dont la largeur varie entre 1 et 4 nm. La hauteur apparente de l'or de  $2.3 \text{ \AA}$  étant très supérieure à la hauteur moyenne du nickel sur Au(111) ( $\sim 1.3 \text{ \AA}$ ), il est aisé d'attribuer les différentes zones du dépôt en fonction de leur hauteur apparente. L'or entoure presque entièrement les bords des îlots de nickel. On observe aussi la présence d'îlots d'or au sein des îlots de Ni (flèches blanches Figure 13a) indiquant des processus de substitution atomiques. Enfin, le dépôt d'or se manifeste aussi par la formation d'îlots biatomiques au sein des îlots de Ni (îlots bleus).

Pour déterminer la composition des îlots biatomiques, nous avons étudié leur hauteur apparente. D'après l'histogramme des hauteurs définies par rapport au substrat (Figure 14), la hauteur des îlots biatomiques varie entre  $3.5 \text{ \AA}$  et  $4.7 \text{ \AA}$  pour le dépôt I. Cette gamme de valeurs est à comparer à la hauteur d'une bicouche d'or ( $4.6 \text{ \AA}$ ) et à la hauteur d'une couche d'or sur une couche de Ni qui varie  $4.2 \text{ \AA}$  et  $4.8 \text{ \AA}$  suivant le site d'adsorption des atomes de Ni et si on néglige les effets électroniques.

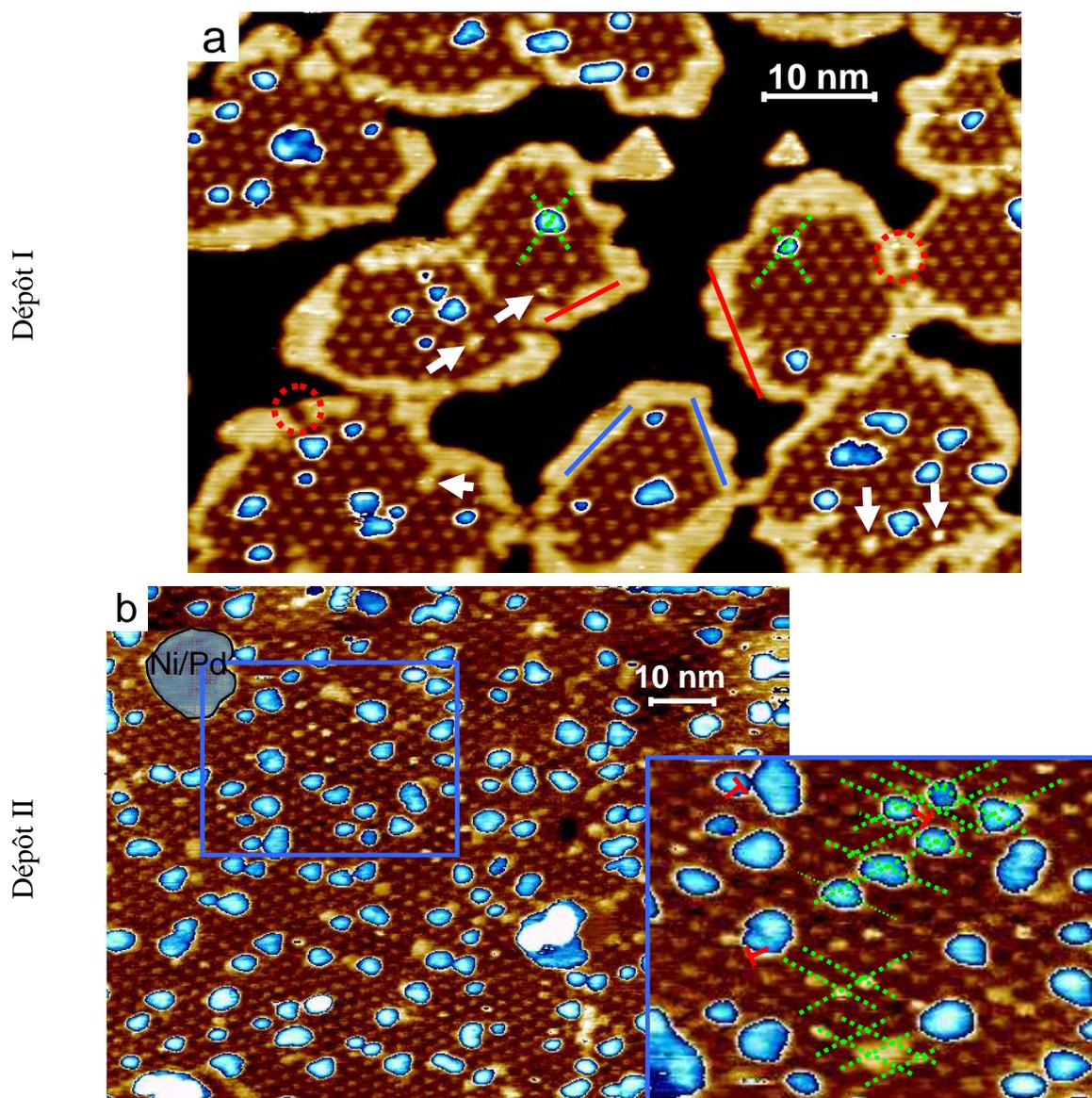


Figure 13. (a) image STM in situ (78x54) nm<sup>2</sup> du dépôt I. Les flèches blanches localisent certaines inclusions d'or nanométriques dans le nickel. (b) image STM (100x76) nm<sup>2</sup> du dépôt II après avoir complété le dernier cycle de dépôt d'or. Les « T » indiquent la position de dislocations dans le moiré. Une échelle de couleur bleue a été utilisée pour représenter les îlots seconde couche.

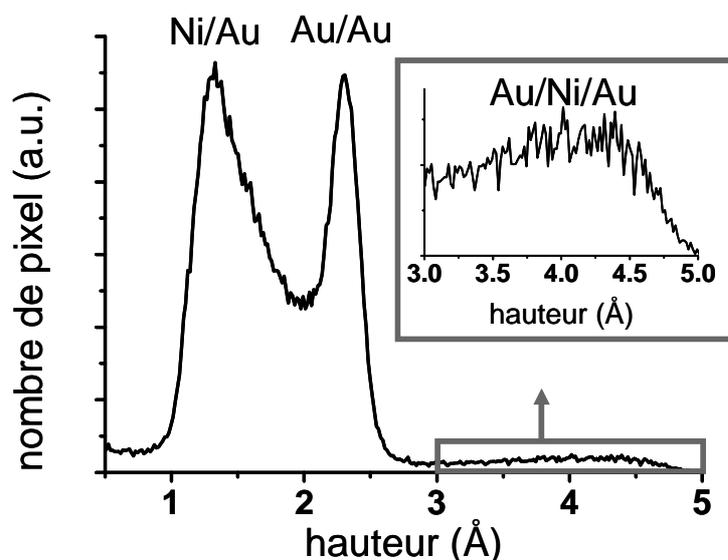


Figure 14. histogramme des hauteurs de la couche Figure 13a.

Pour le dépôt II, la même analyse donne une gamme de hauteurs des îlots biatomiques similaire à celle du dépôt I. Comme dans ce cas, le taux de couverture de Ni est  $\sim 1$ , l'analyse a été réalisée après la dissolution partielle de Ni permettant d'obtenir la même référence de hauteur que pour le dépôt I.

Il est intéressant d'examiner la lisière qui sépare les îlots de Ni de la bande d'or les entourant. Lorsqu'un bord d'îlot de Ni est orienté parallèlement à une des trois directions du moiré (bords soulignés par un trait bleu Figure 13a), il est composé d'atomes de Ni en site creux ou pont (chapitre 2) et la distance qui le sépare des maxima les plus proches vaut typiquement une demie période du moiré. La bande d'or dans ce cas est aussi séparée des maxima les plus proches par une région où les atomes de Ni sont en site creux ou pont. Ainsi, la lisière est formée d'un côté par des atomes d'or en position creux par rapport à la surface du substrat et par des atomes de Ni en position creux ou pont. Comme le paramètre de maille de Ni et Au sont très différents (13.5%), le réseau d'atomes est sans doute localement distordu et contraint. La distance entre la lisière et les maxima du moiré les plus proches fluctue elle aussi lorsque le bord de l'îlot de Ni n'est pas parallèle à une direction du moiré (bords soulignés par un trait rouge Figure 13a). Elle peut valoir jusqu'à une période du moiré et dans ce cas, la hauteur des atomes de Ni correspond à des sites creux ou pont. Ces régions sont donc particulièrement contraintes.

La Figure 15 montre l'ensemble des statistiques que nous avons effectuées pour caractériser l'évolution de la densité (Figure 15a), du recouvrement (Figure 15b), et de la position des inclusions (Figure 15c) et des îlots biatomiques d'or par rapport au moiré du nickel (Figure 15d). L'incertitude sur ces valeurs est essentiellement due à l'imprécision de la mesure du recouvrement de petits îlots à cause de l'effet de la convolution avec la forme de la pointe, et aux fluctuations statistiques dues au petit nombre d'îlots dans la région imagée. Nous avons indiqué dans ces graphes le recouvrement et la densité de trous dans la couche de Ni avant le

dépôt d'or. Nous observons une augmentation presque linéaire du taux de recouvrement et des densités d'inclusions et d'îlots biatomiques en fonction de la quantité d'or déposée (Figure 15a-b). Les densités d'inclusions et d'îlots biatomiques sont très similaires. Au-delà d'une quantité d'or de 0.13 MC, les densités d'inclusions et d'îlots biatomiques saturent. Le taux de couverture des inclusions sature lui aussi alors que celui des îlots biatomiques continue à croître. Ceci montre que la nucléation des inclusions et des îlots biatomiques est stoppée et que les adatoms supplémentaires s'incorporent au niveau des îlots biatomiques.

La position des inclusions et des îlots biatomiques (Figure 15c,d) est dans 90% des cas confondue avec celle d'un maximum du moiré, quelque soit la quantité d'or déposée. Dans ce cas, on leur associera le qualificatif "en phase" avec le moiré. Il est intéressant de noter que la présence d'une dislocation dans le voisinage immédiat d'un maximum (c'est-à-dire à une distance inférieure à une période du moiré) ne perturbe pas la substitution sélective du nickel par l'or au niveau des maxima. La proportion d'inclusions d'or qui ne sont pas en phase avec le moiré est inférieure à 15% et tend à décroître avec la quantité d'or. De plus, elles sont dans la majorité des cas associées à la présence d'une dislocation dans le moiré du nickel. Ceci indique que le taux de nucléation d'une inclusion sur un maximum de moiré est proche de 100%.

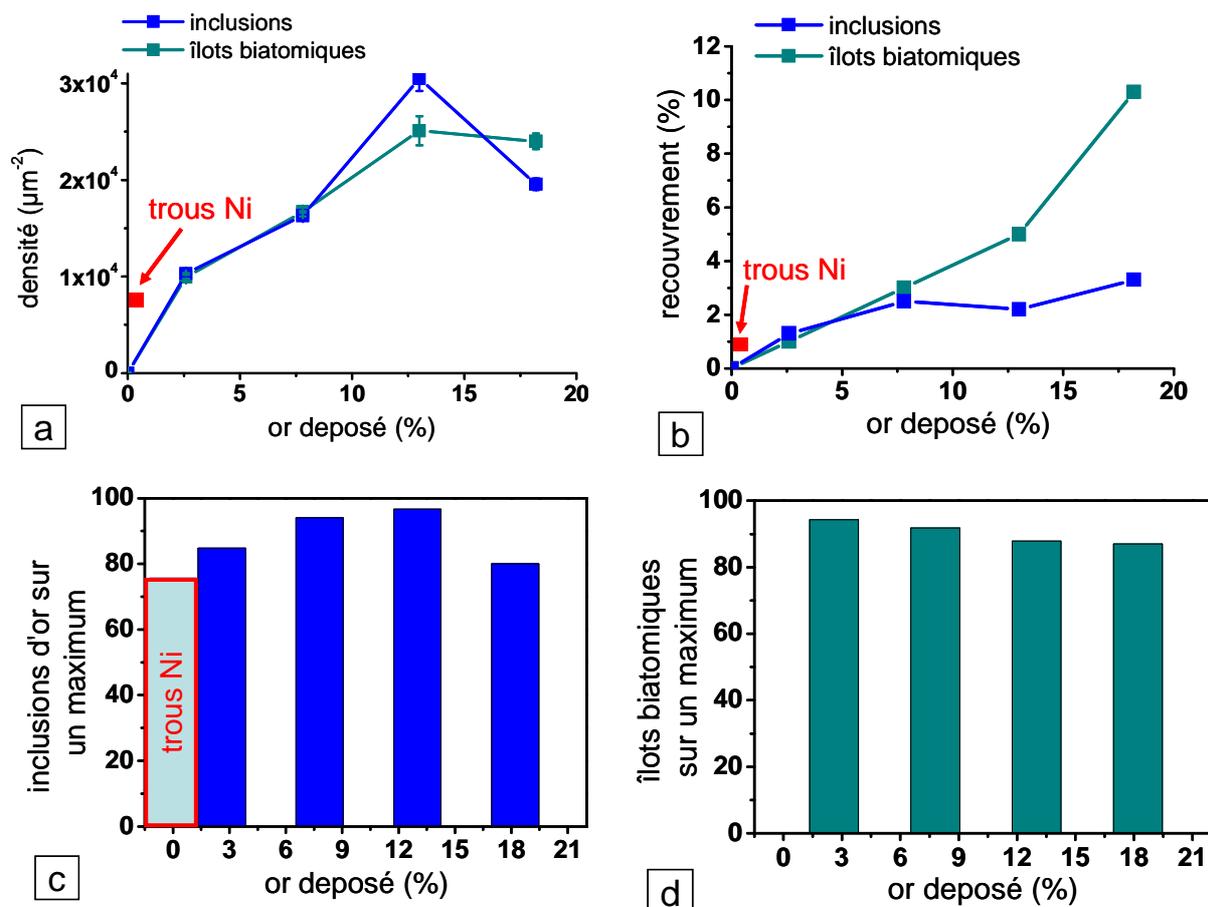
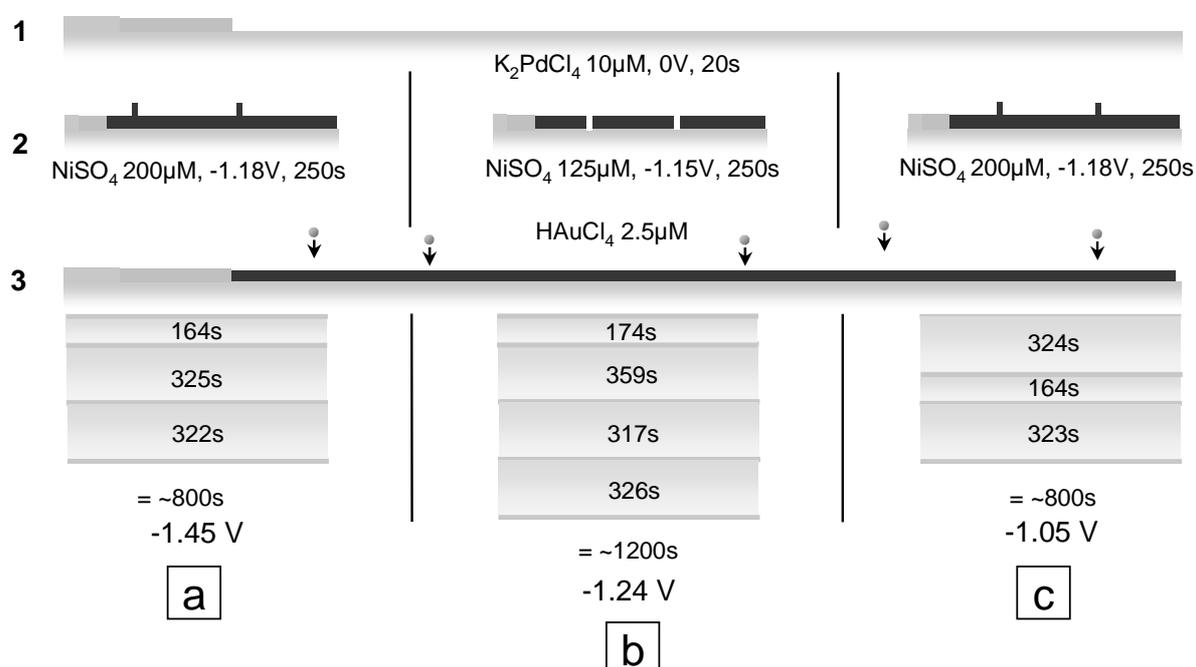


Figure 15. Ensemble de statistiques sur les inclusions et les îlots biatomiques du dépôt II en fonction de la quantité d'or déposée : (a) densité, (b) taux de couverture, (c) inclusions en phase avec le moiré et (d) îlots biatomiques en phase avec le moiré

### ii) Dépôt Au sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111) à différents potentiels

Nous avons étudié la croissance de Au sur Ni en fonction du potentiel de dépôt. Nous avons choisi trois potentiels différents : i) à  $-1.05V_{MSE}$  proche du potentiel seuil de la dissolution du nickel en site cran en bord de marche; ii) à  $-1.45V_{MSE}$ , proche du potentiel de décomposition de l'eau qui a lieu vers  $-1.5V_{MSE}$ . La réaction de décomposition de l'eau augmente le pH à proximité de la surface de l'échantillon, ce qui pourrait modifier la chimie de surface du nickel et la croissance de l'or; iii) à un potentiel intermédiaire  $-1.24V_{MSE}$ . C'est aussi le potentiel auquel nous avons déposé la plupart des alliages (Chapitre 4). Le détail des procédures expérimentales des trois dépôts est donné Figure 16 ci-dessous.



**Figure 16. Descriptif des procédures expérimentales pour le dépôt d'or sur une monocouche complète de nickel. Chaque case jaune de la troisième étape (le dépôt d'or) correspond à un cycle {injection de la solution - dépôt - rinçage de la solution - imagerie}. Le temps indiqué dans chaque case est le temps de dépôt de l'or pour le cycle considéré.**

La Figure 17 montre les couches de nickel réalisées pour les dépôts d'or à  $-1.45$  et  $-1.05V_{MSE}$ . Le recouvrement du nickel est de  $\sim 1$  MC dans les deux cas et quelques germes du deuxième plan atomique sont visibles. Ceux-ci sont situés exclusivement au niveau des maxima du moiré pour le dépôt à  $-1.05V_{MSE}$ . Pour le dépôt à  $-1.45V_{MSE}$  les germes sont plus gros et il devient impossible de les localiser précisément par rapport au moiré. La couche de nickel où le dépôt d'or a été effectué à  $-1.24V_{MSE}$  a déjà été présentée Figure 12.

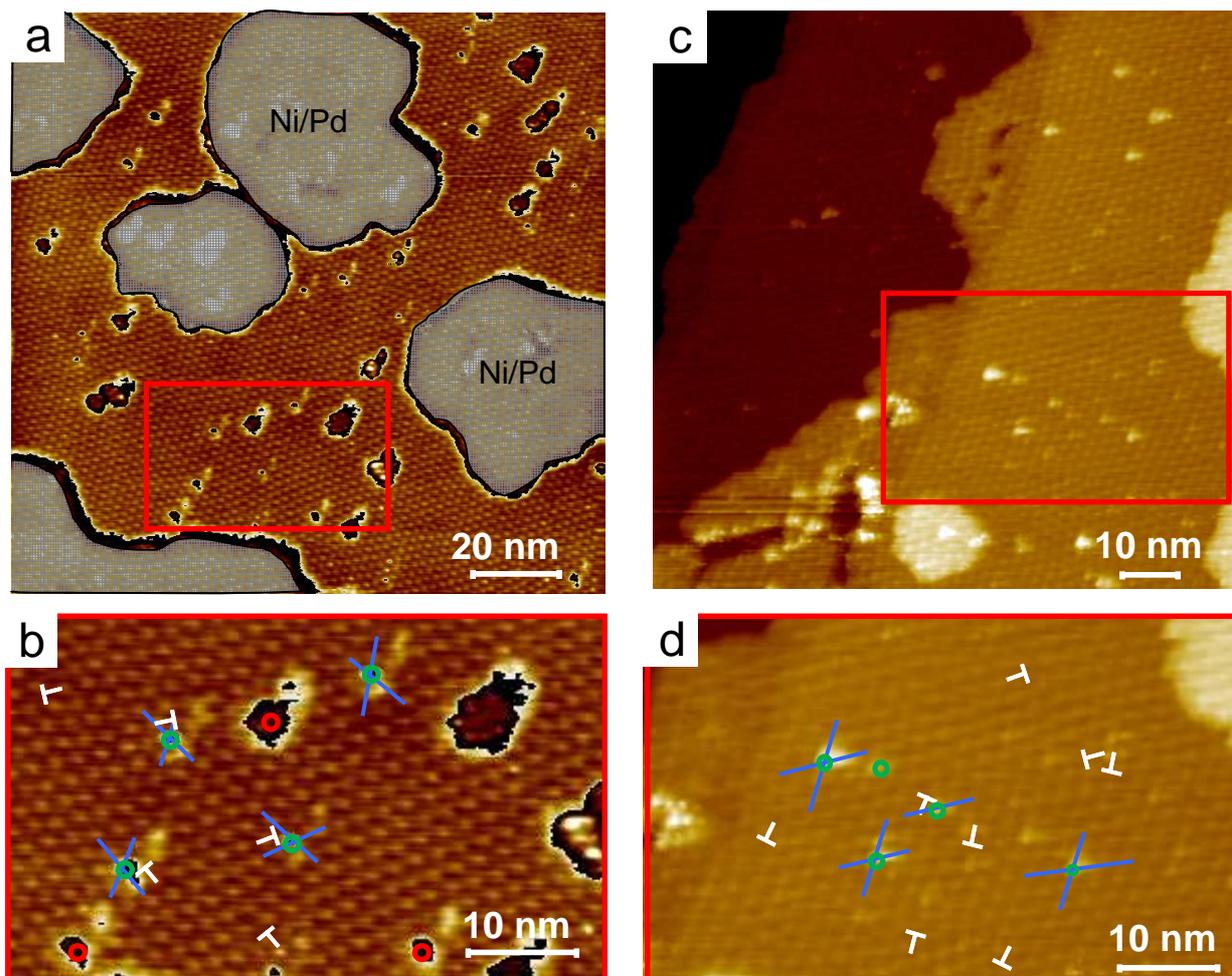


Figure 17. (a) image STM (145x145) nm<sup>2</sup> de la couche de nickel pour le dépôt d'or à  $-1.45V_{MSE}$  (c) image STM (100x100) nm<sup>2</sup> de la couche de nickel pour le dépôt d'or à  $-1.05V_{MSE}$ . (b) et (d) sont des agrandissements de **a** et **c** respectivement. Les cercles verts représentent les îlots seconde couche du nickel en phase à l'aplomb des maxima du moiré. Les formes blanches en « T » marquent les dislocations du motif moiré.

La colonne de gauche de la Figure 18 compare les images de la surface après les trois procédures (voir description, Figure 16). La colonne de droite de la Figure 18 compare les trois surfaces après la dissolution sélective du nickel. Ces images ont été utilisées pour déterminer la quantité globale d'or déposé. Pour estimer la quantité d'or déposé à chacune des étapes intermédiaires, nous avons fait l'hypothèse que la vitesse de dépôt moyenne est constante. C'est-à-dire que nous avons calculé la quantité d'or déposé au prorata du temps de dépôt. Cette hypothèse est raisonnable car l'or est déposé en régime limité par la diffusion et sa vitesse de dépôt est indépendante du potentiel. Pour le dépôt d'or à  $-1.45V_{MSE}$ , les étapes successives de la dissolution sélective n'ont pas pu être observées et la quantité d'or déposée à chaque cycle de cette expérience est déduite de la quantité d'or mesurée pour le dépôt à  $-1.05V_{MSE}$ .

La morphologie de la couche après le dernier cycle de dépôt d'or est qualitativement identique aux potentiels  $-1.05V_{MSE}$  et  $-1.24 V_{MSE}$  (Figure 18a, c) : le dépôt d'or induit la formation

d'inclusions d'or de hauteur monoatomique et de diamètre 1 à 5 nm dans la couche de Ni et de nombreux îlots biatomiques. Au potentiel  $-1.45V_{MSE}$  (Figure 18e), la morphologie est très

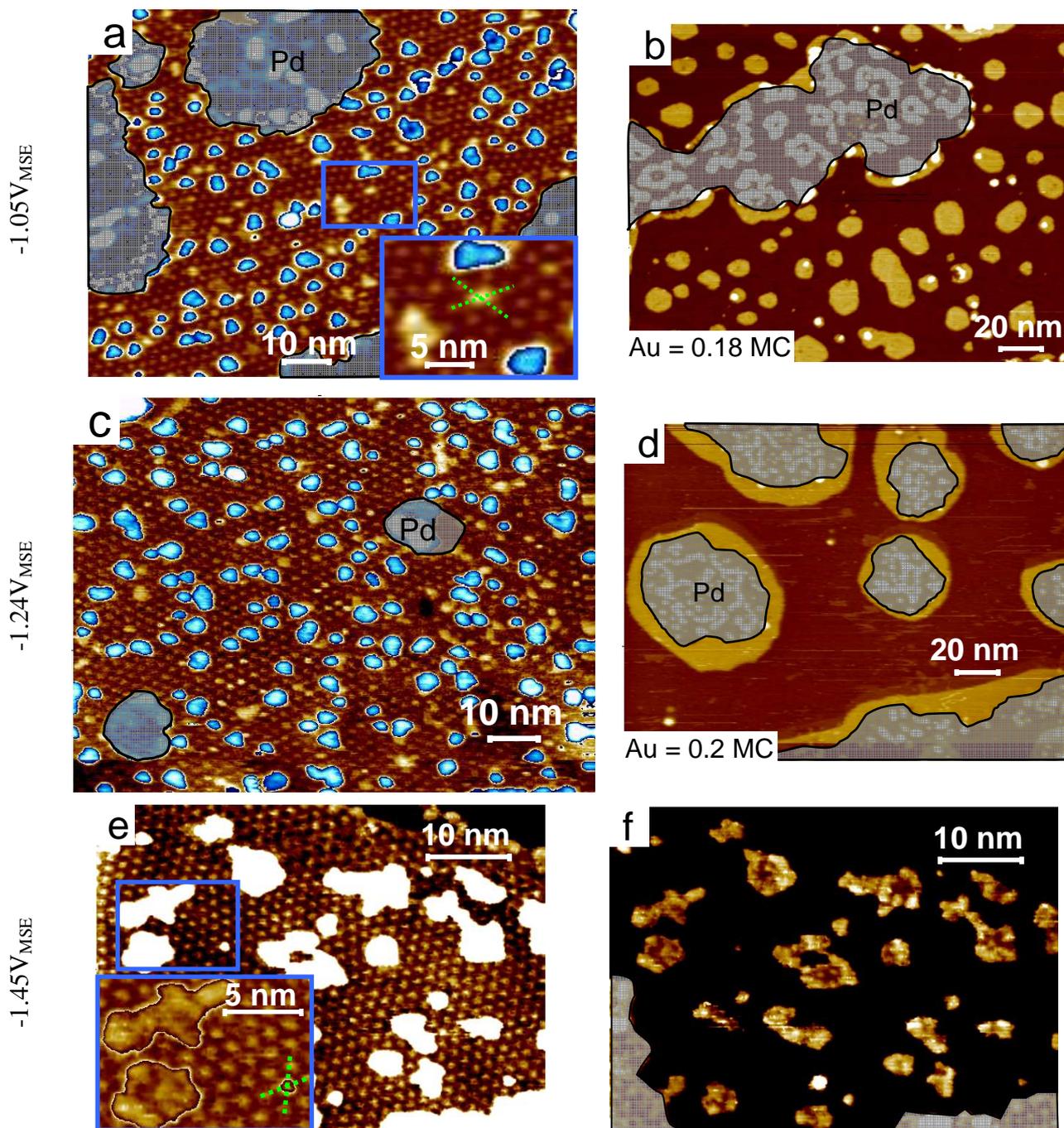


Figure 18. (a), (c) images STM ( $100 \times 76$ )  $\text{nm}^2$  montrant le résultat du dépôt d'or sur Ni suivant les routines de dépôt décrites respectivement Figure 16 c et b après le dernier cycle de dépôt d'or. (b)(d) images STM ( $200 \times 152$ )  $\text{nm}^2$  montrant la quantité d'or restant sur la surface après dissolution sélective du nickel des dépôts a et c respectivement. (e) image STM ( $75 \times 55$ )  $\text{nm}^2$  montrant le résultat du dépôt d'or à  $-1.45 V_{MSE}$  décrit en Figure 16a après le dernier cycle de dépôt d'or. (f) même image que e mais avec un contraste montrant la corrugation au sein des îlots biatomiques.

différente. Il n'y a plus d'inclusions monoatomiques d'or dans la couche de nickel et la densité d'îlots biatomiques est réduite d'un facteur deux environ. La position des îlots biatomiques de taille  $\sim 1\text{nm}$  est généralement en phase avec les maxima du moiré (insert Figure 18e). Leur

taille varie entre 1 et 10 nm et ils présentent des bords de marche irréguliers et possèdent une hauteur apparente non uniforme.

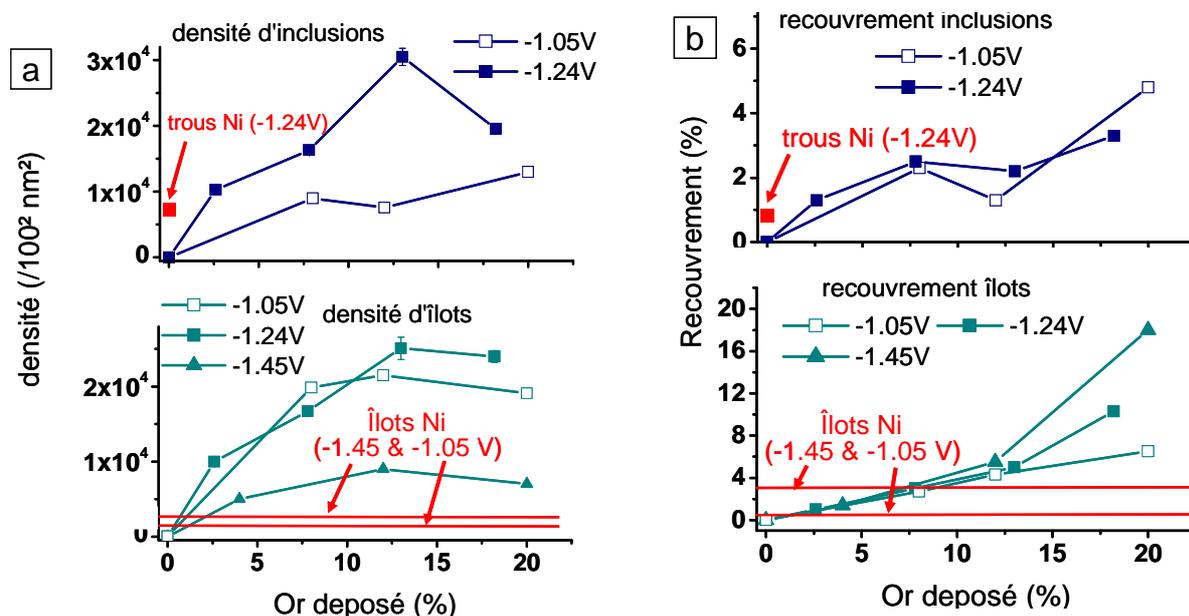


Figure 19. (a) évolution de la densité d'inclusions et d'îlots biatomiques en fonction de la quantité d'or déposée. La quantité d'or déposée est en pourcent d'une monocouche. (b) recouvrement (surface occupée) des îlots biatomiques et des inclusions en fonction de la quantité d'or déposée.

L'évolution de la densité des inclusions pour les dépôts à  $-1.24V_{\text{MSE}}$  et  $-1.05V_{\text{MSE}}$  est donnée Figure 19a. On rappelle que nous n'avons pas observé d'inclusions à  $-1.45V_{\text{MSE}}$ . Si on retranche la densité de trous préexistant dans la couche de Ni à  $-1.24V_{\text{MSE}}$ , (qui deviennent des inclusions d'or dès la première sous étape de dépôt), les densités d'inclusions sont similaires aux deux potentiels. Idem, le recouvrement des inclusions (Figure 19b) ne semble pas dépendre du potentiel. La densité des îlots biatomiques est essentiellement la même à  $-1.05V_{\text{MSE}}$  et  $-1.24V_{\text{MSE}}$  avec une saturation à partir d'une quantité d'or de 0.13 MC. Cette saturation est en rapport avec la longueur de diffusion des adatoms d'or à cette vitesse de dépôt. La densité d'îlots à  $-1.45V_{\text{MSE}}$  est deux fois plus faible. La variation du recouvrement en fonction de la quantité d'or déposé est indépendante du potentiel.

Le pourcentage des inclusions et des îlots biatomiques en phase avec le moiré ne dépend pas significativement du potentiel à  $-1.05V_{\text{MSE}}$  et  $-1.24V_{\text{MSE}}$  (Figure 20) même si ce pourcentage est légèrement plus faible à  $-1.05V_{\text{MSE}}$  dans le cas des inclusions. A  $-1.45V_{\text{MSE}}$ , comme les îlots biatomiques ont une taille bien plus grande que la période du moiré de Ni, l'incertitude sur leur position est trop élevée pour pouvoir déterminer une tendance. La seule donnée fiable est la position des quelques îlots biatomiques de taille nanométriques qui sont quasi-exclusivement en phase avec le moiré. On peut donc déduire que le processus de substitution des atomes de Ni par des atomes de Au sur les maxima du moiré est indépendant du potentiel.

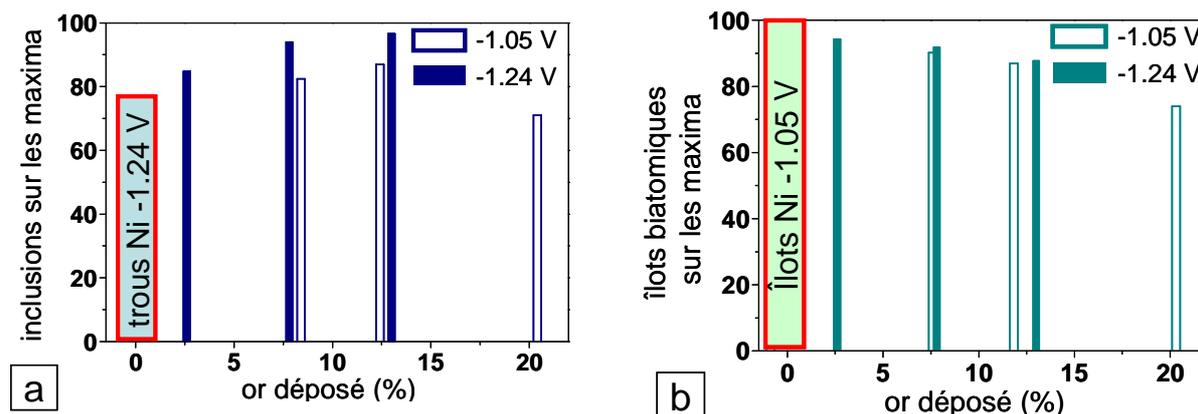


Figure 20. (a) Proportion d'inclusions (a) et d'îlots biatomiques (b) d'or en phase avec le moiré du nickel à  $-1.05 V_{MSE}$  et  $-1.24 V_{MSE}$ .

### iii) dissolution sélective du nickel

La Figure 21 montre les premiers instants de la dissolution sélective de Ni. Elle commence à la frontière entre les îlots de nickel et la bande d'or les entourant (flèches Figure 25b,c) au niveau des coins des îlots du nickel. C'est le cas de 5 débuts de dissolution sur les 6 observés dans le champ de l'image. La dissolution du nickel a lieu préférentiellement dans des régions qui ont une largeur plus grande qu'une demi-période de moiré où les atomes de Ni sont en sites creux ou pont. La valeur du seuil de dissolution se trouve entre  $-0.925$  et  $-0.9 V_{MSE}$ ,  $0.1V$  plus positif que le potentiel de dissolution de Ni pur à partir du bord de marche.

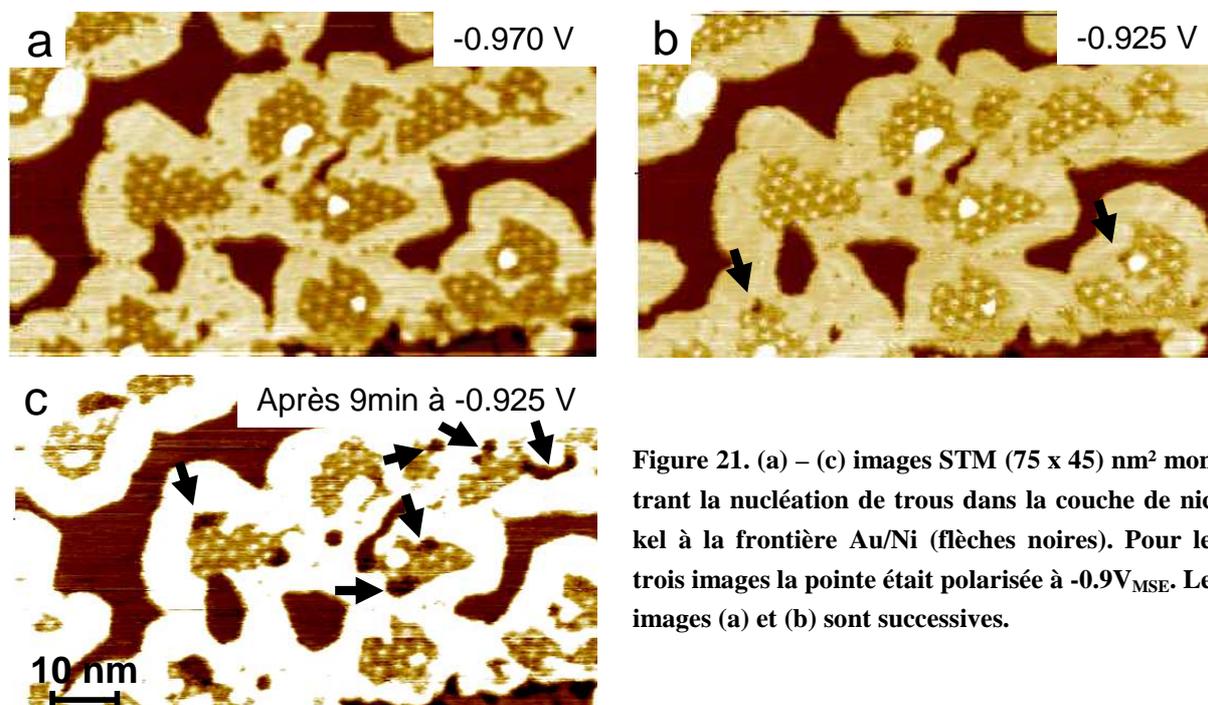


Figure 21. (a) – (c) images STM ( $75 \times 45 \text{ nm}^2$ ) montrant la nucléation de trous dans la couche de nickel à la frontière Au/Ni (flèches noires). Pour les trois images la pointe était polarisée à  $-0.9V_{MSE}$ . Les images (a) et (b) sont successives.

### 3.4.3 Discussion

Nous allons commencer par déterminer la composition des îlots biatomiques à partir de la comparaison du taux de couverture des inclusions et îlots biatomiques et la quantité totale d'or déposé obtenue en dissolvant sélectivement le nickel.

-A  $-1.05V_{MSE}$ , la quantité d'or mesurée est 0.2 MC, le recouvrement des inclusions vaut 0.05 MC et celui des îlots biatomiques vaut 0.07 MC. La simple addition des recouvrements ne permet donc pas de retrouver la quantité d'or déposée ( $5\% + 7\% = 0.12$  MC Au), alors que considérer les îlots biatomiques comme une bicouche d'or donne le bon résultat ( $5\% + 2*7\% = 0.19$  MC Au). Ceci montre qu'à  $-1.05 V_{MSE}$ , les îlots biatomiques correspondent à des inclusions d'or entièrement couvertes par un deuxième plan atomique d'or.

-A  $-1.24V_{MSE}$ , la quantité d'or mesurée est 0.18 MC. Le recouvrement des inclusions vaut 0.03 MC et celui des îlots biatomiques vaut 0.10 MC. On devrait donc obtenir 0.23 MC d'or si les îlots biatomiques sont exclusivement formés d'or. Ce résultat suggère que les îlots biatomiques sont formés d'une inclusion d'or et d'un deuxième plan atomique d'or d'extension latérale plus grande.

Nous allons maintenant discuter du processus de substitution.

-Lors du dépôt d'or à  $-1.05 V_{MSE}$  et  $-1.24 V_{MSE}$ , les nombreuses inclusions se développant dans la couche de nickel montrent qu'il existe un processus de substitution actif du nickel par des adatoms d'or. Ce processus induit la formation d'inclusions de taille nanométrique sur lesquelles les atomes d'or nucléent pour former des îlots biatomiques. Les densités d'inclusions d'or et d'îlots biatomiques semblent étroitement liées, comme le montre leur dépendance similaire en fonction de la quantité d'or déposé. Elles ne dépendent pas du potentiel.

-A  $-1.45 V_{MSE}$ , le processus de substitution de Ni par Au semble bien moins efficace comme le suggère l'absence d'inclusions d'or. Ceci est aussi corrélé à la faible densité d'îlots biatomiques. L'origine de l'absence d'inclusions à  $-1.45 V_{MSE}$  pourrait donc provenir d'une augmentation du coefficient de diffusion des adatoms d'or lorsque le potentiel devient plus négatif. Une augmentation de la mobilité Au/Ni réduirait le temps de séjour des adatoms Au à proximité des maxima du moiré de Ni et, par conséquent, réduirait la probabilité de substitution Au/Ni. L'augmentation du coefficient de diffusion des adatoms d'or à des potentiels  $< -1.5 V_{MSE}$  a été en effet constaté lors d'expériences de dépôt de films minces d'or sur Si(111) [5].

Le processus de substitution a lieu préférentiellement sur des sites "on top" du moiré de Ni ce qui a comme conséquence directe le positionnement de la majorité des inclusions et îlots biatomiques d'or en phase avec le moiré. Il en est de même pour les îlots biatomiques d'or car ils nucléent sur les inclusions. Comme pour le dépôt Pd/Ni (voir § 3.3) les atomes de Ni éjectés par les atomes d' Au se dissolvent en solution. Deux observations abondent dans ce sens : (i) les îlots biatomiques n'ont pas la corrugation moiré des îlots de Ni; (ii) la quantité d'or totale

après dissolution de Ni est bien supérieure au taux de couverture des inclusions et des îlots biatomiques (voir plus bas).

Il est intéressant d'examiner l'extension latérale des inclusions d'or. La Figure 22 montre l'histogramme de l'aire des inclusions en phase (courbe noire) et en déphasage (courbe rouge) par rapport aux maxima du moiré de Ni pour un dépôt d'or à  $-1.05 V_{MSE}$ . Les inclusions en phase ont une aire moyenne de  $\sim 1.1 \text{ nm}^2$ . Cette valeur correspond au quart de l'aire d'un motif de moiré ( $\sim 4.2 \text{ nm}^2$ ), i.e., l'aire de la région haute du motif. Les inclusions en déphasage sont en moyenne plus grandes ( $\sim 3 \text{ nm}^2$ ). Comme ces dernières sont majoritairement corrélées aux défauts dans le moiré de Ni, leur extension latérale est probablement plus aisée car le réseau de Ni est localement plus distordu. L'extension limitée des inclusions d'or en phase avec le moiré montre qu'elle est particulièrement dépendante du site d'adsorption de l'atome de Ni (creux, pont, on-top) et qu'elle est fortement ralentie pour les sites creux.

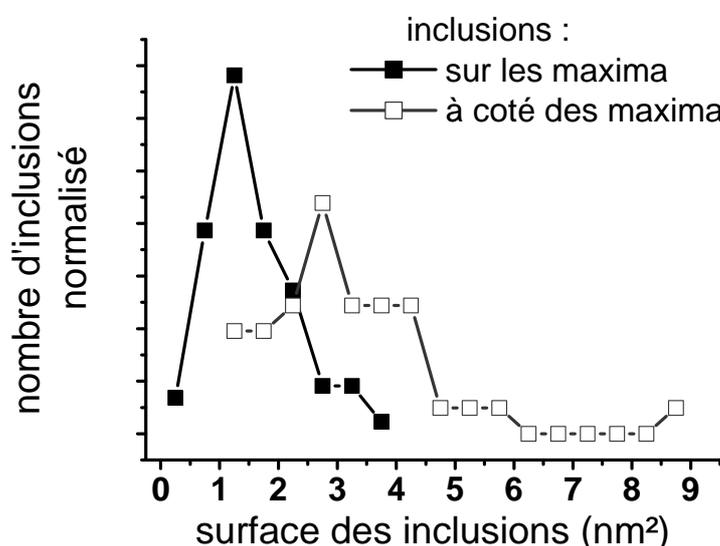


Figure 22. Statistique de l'aire des inclusions en phase (courbe noire) et hors phase (courbe rouge) à  $-1.05V_{MSE}$ .

Enfin, nous allons discuter de la lisière séparant les îlots de Ni et la bande d'or les entourant. La dissolution du nickel commence à la lisière entre Ni et Au, et plus particulièrement au niveau des coins des îlots de nickel. Cela suggère que les énergies de liaison Au-Ni sont plus faibles que celles des liaisons Ni-Ni. Ce résultat est à première vue cohérent avec l'immiscibilité des deux métaux. En effet, l'enthalpie de mélange positive du système Au-Ni vient de la somme de deux contributions : une contribution chimique négative favorisant le mélange, et une contribution positive provenant des déformations élastiques favorisant la séparation de phase [6]. Ainsi, si à la lisière entre Ni et Au le réseau d'atomes de Ni n'est pas contraint, on s'attendrait à stabiliser les atomes de Ni grâce aux interactions avec les atomes d'or. La dissolution préférentielle observée à la lisière suggère de fortes contraintes locales dans le réseau de Ni affaiblissant les liaisons Au-Ni.

### 3.4.4 Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence que lors du dépôt d'or sur une couche de Ni/Au(111), un processus de substitution sélectif a lieu où des atomes de Ni en site on-top sont remplacés par des atomes d'or. La taille des inclusions d'or ainsi formées peut typiquement atteindre une demi-période de moiré. Ces inclusions servent de centres de nucléation pour les adatoms d'or induisant la formation d'îlots biatomiques d'or situés en phase avec les maxima du moiré de Ni. Ce processus de substitution est efficace à  $-1.05 V_{MSE}$  et  $-1.24 V_{MSE}$  mais devient fortement ralenti à  $-1.45 V_{MSE}$ , probablement à cause de l'augmentation du coefficient de diffusion des adatoms d'or. Enfin, la lisière séparant les îlots de Ni des bandes d'or les entourant apparaissent comme des régions où le réseau d'atomes de Ni est fortement contraint fragilisant les liaisons Ni-Au.

## 3.5 Conclusion du chapitre

La comparaison des trois systèmes montre des différences importantes en ce qui concerne le processus de substitution.

- Dans le cas de l'argent, la substitution est inexistante en accord avec l'enthalpie de mélange Ag-Ni significativement positive (séparation de phase);
- Dans le cas du palladium, la substitution est massive induisant la formation d'alliage et détruisant complètement l'ordre de la structure moiré du Ni. Dans ce cas, la substitution semble avoir lieu de façon homogène sur la surface du nickel sans préférence pour un site particulier. Là aussi ce comportement est en accord avec l'enthalpie de mélange quasi-nulle favorisant le mélange. De plus, le potentiel de dissolution de Ni est en accord avec la formation d'un alliage NiPd.
- Le cas de l'or est intermédiaire car la substitution est bien présente mais limitée aux sites on-top du moiré de Ni. Cette sélectivité est intéressante car elle montre que l'énergie de liaison des atomes de Ni dépend du site dans le moiré et que le processus de substitution avec l'or est suffisamment sensible à une petite variation de l'énergie de liaison. Cette substitution peut paraître contradictoire avec l'enthalpie de mélange positive de Au-Ni, mais elle peut être considérée comme une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Celle-ci est rendue possible grâce à la contribution chimique négative à l'enthalpie de mélange Au-Ni qui favorise la formation de lisière avec peu de contraintes élastiques.

Pour les trois systèmes, le mouillage des îlots de Ni par le métal noble est parfait, ce qui est cohérent avec cette analyse. Le mécanisme de croissance de l'argent induit cependant, par endroit, un mouillage partiel des îlots de Ni. La croissance Ag/Au est en effet guidée par les

interactions avec le substrat d'or (formation d'alliage). En effet, l'enthalpie de mélange Ag-Au est négative contrastant fortement avec celle de Ag-Ni.

## Références

- 1** M.I. Baskes, *Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities*, Physical Review B, 1992, V 46, P 2727, doi : 10.1103/PhysRevB.46.2727
- 2** A. Lachenwitzer, S. Morin, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *In situ STM study of electrodeposition and anodic dissolution of Ni on Ag(111)*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, V 3, P 3351, doi : 10.1039/B103354A
- 3** K.A. Soliman and L.A. Kibler, *Variation of the potential of zero charge for a silver monolayer deposited onto various noble metal single crystal surfaces*, Electrochimica Acta, 2007, V 52, P 5654, doi : 10.1016/j.electacta.2006.12.070
- 4** M. Schweizer and D.M. Kolb, *First observation of an ordered sulfate adlayer on Ag single crystal electrodes*, Surface Science, 2003, V 544, P 93, doi : 10.1016/j.susc.2003.08.015
- 5** P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortes and P. Allongue, *Electrochemical growth of ultraflat Au(111) epitaxial buffer layers on H--Si(111)*, Applied Physics Letters, 2008, V 93, P 171901, doi : 10.1063/1.3006064
- 6** E. Ogando Arregui, M. Caro and A. Caro, *Numerical evaluation of the exact phase diagram of an empirical Hamiltonian : Embedded atom model for the Au-Ni system*, Physical Review B, 2002, V 66, P 054201, doi : 10.1103/PhysRevB.66.054201



## *Chapitre 4 - Co-dépôts AgNi et AuNi sur Au(111)*

---

---

4.1 Introduction .....	77
4.2 Procédures expérimentales .....	78
i) Dépôt d'alliages AgNi .....	79
ii) Dépôt d'alliages AuNi .....	79
iii) Détermination de la composition d'alliage par dissolution sélective du Ni .....	80
4.3 Résultats .....	81
i) Co-dépôt Ag-Ni .....	81
ii) Co-dépôt Au-Ni .....	83
4.4 Discussion .....	88
i) Interprétation des histogrammes des hauteurs des couches AgNi et AuNi .....	88
ii) Longueur caractéristique de la séparation de phase .....	89
4.5 Conclusion.....	91

---

---

### **4.1 Introduction**

Les nouvelles propriétés des films ultraminces ont motivé de nombreuses études microstructurales sur les films ultraminces d'alliages, notamment des alliages formés par des métaux non miscibles dans le volume. Le dépôt d'alliages ultraminces à partir de métaux immiscibles a souvent été réalisé avec des protocoles de synthèses impliquant le recuit des éléments déposés dans l'ultravide. Les études de ce type de matériaux se sont focalisées sur le recuit des couples d'éléments A-B où A et B possèdent une distance interatomique A-A et B-B respectivement plus petite et plus élevée que celle du substrat. Pour de tels systèmes, les interactions chimiques A-B (supposées défavorables d'après les diagrammes de phases des matériaux massifs) entrent en compétition avec les déformations engendrées par les interactions {A,B}-Substrat.

De cette manière, de nouveaux matériaux ont pu être synthétisés avec parfois des microstructures originales, comme pour le système AgCu/Ru(0001) où il y a une auto-organisation de régions riches en Ag et de régions riches en Cu [1]. Le système AgCo/Ru(0001) conduit à la formation d'une solution solide AgCo dans un certain domaine de composition [2]. Grâce à une étape de recuit, ces études ont pu montrer que ces structures constituaient des structures d'équilibre.

Peu d'études se sont intéressées aux alliages de métaux immiscibles obtenus hors équilibre thermodynamique. L'étude la plus ancienne sur les alliages obtenus hors équilibre concerne le système Co-Ag/Ru(0001) [3], où la différence de rayons atomiques entre les matériaux induit la formation d'une alternance de bandes de cobalt et d'argent formant de cette manière un ensemble de dendrites. Plus récemment, des simulations Monte-Carlo ont montré qu'il se forme une alternance de bandes de A et de B par co-dépôt si A et B sont non miscibles [4]. Cette étude est cependant restreinte à des systèmes symétriques où les différences de paramètres de maille A-Substrat et B-Substrat sont de signe opposé, et où la possibilité pour A et B de former des structures avec peu de contraintes comme le moiré ou des réseaux de dislocations n'a pas été envisagée.

Dans notre étude de la microstructure d'alliages co-déposés nous nous intéressons aux systèmes AB/Au(111) où  $A = \{Ag, Au\}$  possède un paramètre de maille presque identique à Au, et  $B = Ni$  possède un paramètre de maille  $\sim 13.5\%$  plus faible que A. Cette situation est différente du cas traité dans la référence 4. Dans nos systèmes, la différence de paramètre de maille de A avec le substrat est nulle contrairement à celle de B. Une alternance de domaines B et A ne devrait donc pas permettre de minimiser les contraintes. En effet, le nickel déposé seul sur Au(111) adopte une superstructure moiré faiblement contrainte (voir chapitre 2). On rappelle dans le Tableau 1 les enthalpies de mélange des alliages massifs AgNi et AuNi. Le cas des alliages PdNi a été récemment étudié par Damian *et al* [5]. Pour le système PdNi dont l'enthalpie de mélange est nulle, Damian et al ont montré qu'il existe une transition de phase avec une démixtion au-delà de 30% de Pd.

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution de la microstructure de monocouches AuNi et AgNi en fonction de leur stœchiométrie et de la vitesse de dépôt sachant que la séparation de phase est favorisée ( $\Delta H_{\text{mélange}} > 0$ ) pour ces deux systèmes.

	Pd	Au	Ag
Ni (eV/atome)	0.0	0.11	0.23

Tableau 1. Enthalpies de mélange calculées pour des composés équiatomiques Ni-X où X = Au, Ag et Pd [6].

## 4.2 Procédures expérimentales

Nous rappelons que tous les co-dépôts d'alliages sont arrêtés en échangeant rapidement l'électrolyte utilisé pour le dépôt, dans la cellule électrochimique du STM, par la solution support, c'est-à-dire un électrolyte ne contenant pas d'ions métalliques. Le potentiel de l'échantillon est maintenu au potentiel de dépôt pendant toute cette opération. Après l'arrêt

du dépôt, le potentiel du substrat est ramené à  $\sim -1.10V_{MSE}$  pour limiter l'impact de la réaction d'évolution de l'hydrogène. L'électrolyte support (ES) est toujours constitué de 1mM  $H_2SO_4$  + 1mM KCl + 0.1M  $K_2SO_4$ , excepté pour les dépôts avec de l'argent où nous n'ajoutons pas de KCl. Les solutions sont constituées de l'ES auquel les ions métalliques sont ajoutés.

Dans ce paragraphe nous détaillons les conditions de dépôt des alliages étudiés par STM.

### *i) Dépôt d'alliages AgNi*

Les dépôts AgNi/Au(111) ont été réalisés sur la surface  $Au_{Pd}(111)$ , c'est-à-dire une surface d'or non reconstruite (voir chapitre 1). L'initiation du dépôt se fait donc par injection de la solution directement au potentiel de dépôt (voir chapitre 1). L'électrolyte support est 0.1 M  $K_2SO_4$  + 1mM  $H_2SO_4$ . La vitesse de dépôt est d'environ 0.8 MC/min. Deux dépôts de stœchiométrie différente seront présentés. Les conditions expérimentales pour ces dépôts sont précisées dans le Tableau 2.

Alliage AgNi	Dépôt I (Fig. 2a)	Dépôt II (Fig. 2b)
1. blocage reconstruction	$K_2PdCl_4$ 10 $\mu$ M, 0V <sub>MSE</sub> , 20s	
2. dépôt de l'alliage	$NiSO_4$ 62.5 $\mu$ M, -1.24V <sub>MSE</sub>	
	$AgNO_3$ 5 $\mu$ M, 30s	$AgNO_3$ 25 $\mu$ M, 40s

**Tableau 2. Procédures de dépôt des alliages AgNi.**

### *ii) Dépôt d'alliages AuNi*

Tous les alliages AuNi de la Figure 3 ont été effectués sur une surface Au(111) en cours de reconstruction (voir chapitre 2). Une rampe de potentiel est d'abord effectuée pour que la vitesse de dépôt de l'or soit contrôlée par la diffusion des ions  $AuCl_4^-$  en solution, puis un saut de potentiel à  $-1.24V_{MSE}$  est effectué pour initier le co-dépôt Ni-Au. La vitesse de dépôt de ces alliages est  $\sim 1.5MC/min$ , et la stœchiométrie est ajustée par la concentration d'ions  $AuCl_4^-$  en solution. Le détail de la procédure est donné dans le Tableau 3.

Alliage AuNi	Figure 3			
	(b)	(c)	(d)	(e)
1. Mise en condition	Rampe de stabilisation			
2. Dépôt de l'alliage	-1.24V <sub>MSE</sub> , 20 sec (~1.5 MC/min) NiSO <sub>4</sub> 125μM, HAuCl <sub>4</sub> 35 – 160 μM,			

Tableau 3. Procédures de dépôt des alliages AuNi pour les alliages présentés Figure 3.

L'alliage de la Figure 5a a aussi été réalisé sur la surface Au(111) en cours de reconstruction. Les concentrations d'ions en solution sont élevées pour obtenir une vitesse de dépôt élevée (~18 MC/min).

L'alliage de la Figure 5c a été réalisé sur une surface Au<sub>Pd</sub>(111), c'est-à-dire une surface Au(111) non reconstruite. La vitesse de dépôt est voulue très lente (~0.035 MC/min) ce qui explique la plus forte dilution de la solution. Pour cela, l'injection de la solution de dépôt est ici réalisée en introduisant une goutte de 10μL dans la cellule électrochimique du STM préalablement remplie avec ~200μL d'électrolyte support.

Alliage AuNi	Figure 5	
	Figure 5(a)	Figure 5(c)
1. Mise en condition	Rampe de stabilisation	Passivation Pd
2. Dépôt de l'alliage	NiSO <sub>4</sub> 1 mM, HAuCl <sub>4</sub> 175 μM, -1.24V <sub>MSE</sub> , ~2 sec (~18MC/min)	-1.24V <sub>MSE</sub> , 30 min (~0.035MC/min) Ajout d'une goutte de 10μL contenant {électrolyte support + NiSO <sub>4</sub> 7.7 μM & HAuCl <sub>4</sub> 23 μM}

Tableau 4. Procédures de dépôt des alliages AuNi pour les alliages présentés Figure 5.

### iii) Détermination de la composition d'alliage par dissolution sélective du Ni

La composition des couches d'alliages Ag-Ni et Au-Ni a été déterminée après la dissolution sélective et complète du nickel. Un exemple d'application de cette méthode est décrit dans la Figure 1 dans le cas d'une couche AuNi.

La méthode consiste à mesurer le taux de couverture de la monocouche AuNi avant dissolution ( $\theta_{\text{Ni-Au}} = 0.73$  dans la Figure 1a) et celui des îlots d'or ( $\theta_{\text{Au}} = 0.25$  dans la Figure 1b) laissés après dissolution complète du nickel au potentiel  $-0.9 V_{\text{MSE}}$ . Avec les valeurs de  $\theta_{\text{Au}}$  et

$\theta_{\text{Ni-Au}}$  on en déduit le taux de couverture en nickel:  $\theta_{\text{Ni}} = \theta_{\text{Ni-Au}} - \theta_{\text{Au}} = 0.73 - 0.25 = 0.48$  dans la figure 1a. La teneur en Ni est alors calculée comme le rapport  $\theta_{\text{Ni}} / \theta_{\text{Ni-Au}}$  soit ~66% dans le cas de la Figure 1a. Afin de limiter l'erreur sur cette détermination, la méthode n'est utilisée que pour des observations sur des grandes terrasses afin de minimiser l'influence des bords de marche du substrat qui peuvent capturer des adatoms (en particulier Au) lors de la dissolution du nickel. Noter que la composition obtenue dans le cas de la Figure 1 Ni<sub>66</sub>Au<sub>34</sub> sous-estime la teneur en nickel car elle ne prend pas en compte le fait que le rayon atomique du nickel est plus petit que celui de l'or. On trouverait une composition Ni<sub>74</sub>Au<sub>26</sub> en considérant que la distance interatomique Ni-Ni dans la couche est identique à celle du massif.

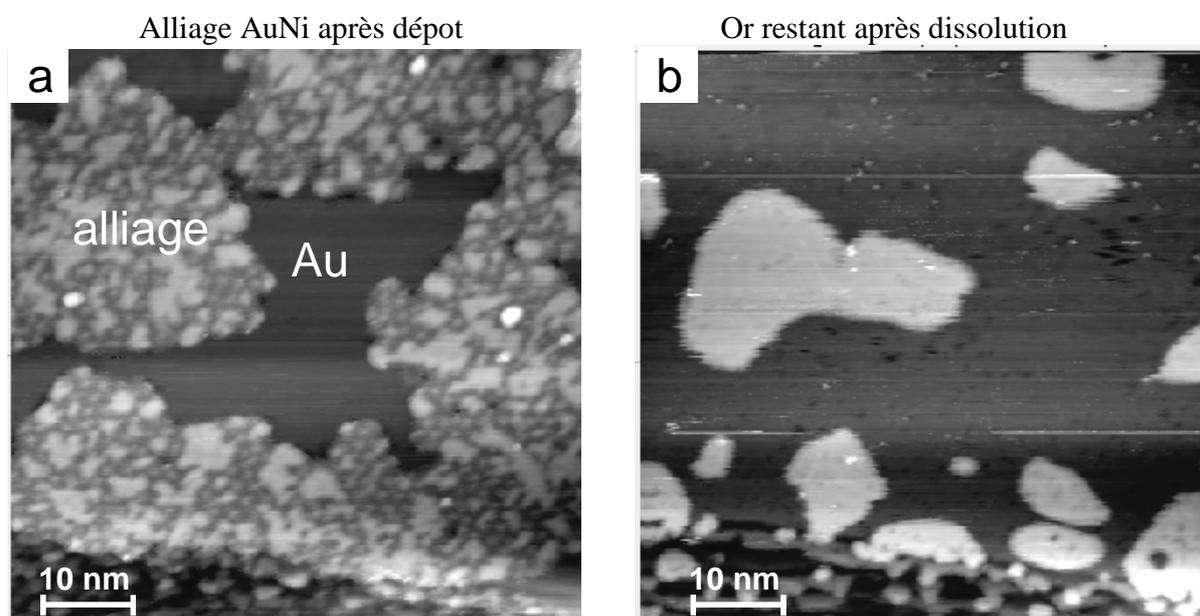


Figure 1. (a) image STM (65 x 65) nm<sup>2</sup> d'un alliage Au<sub>34</sub>Ni<sub>66</sub> (b) image (65 x 65) nm<sup>2</sup> de la même région après dissolution sélective du nickel.

### 4.3 Résultats

#### *i) Co-dépôt Ag-Ni*

La Figure 2 montre les dépôts I et II (voir Tableau 2). Les deux couches d'alliage sont composées de zones sombres (plus basses) et de domaines clairs (plus hauts). La partie sombre présente généralement une corrugation de type moiré de période 2.15 – 2.3 nm et d'amplitude 0.5 – 0.6 Å, ce qui est identique au nickel pur (chapitre 2). Les parties hautes du dépôt (plus claires dans les images) sont planes à l'échelle atomique. Leur hauteur apparente 2.3 Å est très voisine de la hauteur des petits îlots d'argents observés après dissolution sélective du Ni

(cf. insert de la Figure 2a). Quelques inclusions 1-2 nm, sont visibles au sein de domaines sombres (flèches blanches Figure 2a).

Dans le cas du dépôt I (composition  $\text{Ag}_{14}\text{Ni}_{86}$ , Figure 2a) les domaines clairs sont principalement localisés à la périphérie des îlots. Dans le cas de la couche  $\text{Ag}_{54}\text{Ni}_{46}$  (dépôt II Figure 2b), l'observation dominante est que cette couche est composée de domaines clairs et sombres imbriqués les uns dans les autres. De manière remarquable les frontières sont parfaitement continues. Quelques inclusions claires dans les zones sombres sont parfois visibles. La forme irrégulière des grands domaines complique la définition d'une dimension caractéristique. Typiquement on mesure une distance de quelques nanomètres pour la dimension la plus courte mais une distance beaucoup plus longue est mesurée dans d'autres directions pour les domaines clairs.

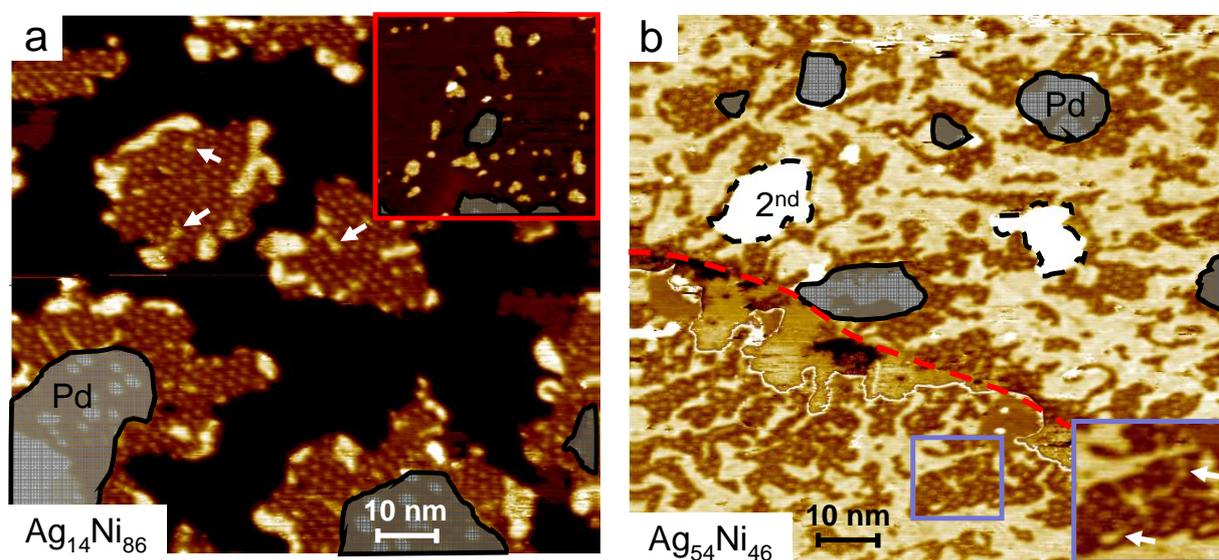
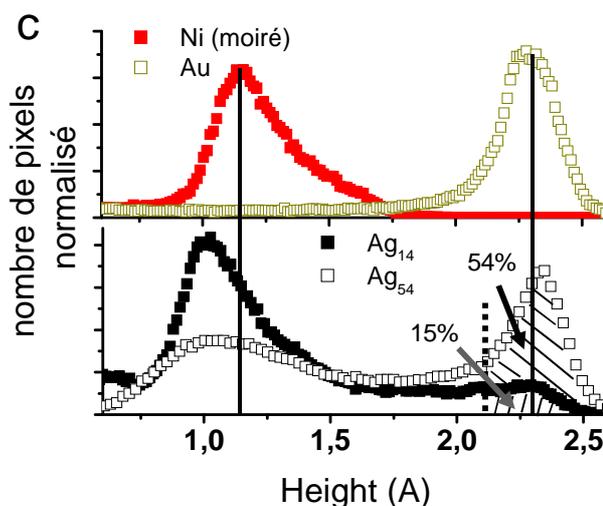


Figure 2. (a) image STM ( $92 \times 100$ )  $\text{nm}^2$  d'une monocouche d'alliage  $\text{Ag}_{14}\text{Ni}_{86}$  sur  $\text{Au}_{\text{Pd}}(111)$ . Les régions ombrées délimitent les îlots de palladium préexistants. L'insert montre les îlots d'Ag laissés après la dissolution sélective du nickel (une autre zone de la surface est imagée). (b) image STM ( $92 \times 100$ )  $\text{nm}^2$  d'une monocouche d'alliage  $\text{Ag}_{54}\text{Ni}_{46}$  sur  $\text{Au}_{\text{Pd}}(111)$ . La ligne pointillée rouge indique la position d'une marche du substrat. L'insert est un agrandissement réalisé dans le cadre bleu. Les flèches blanches dans l'insert montrent des îlots d'argent de 1-2 nm de diamètre. Les pourtours noirs pointillés délimitent des îlots bicouches d'argent. (c) Histogrammes des hauteurs des deux couches d'alliages AgNi. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau 2. La vitesse de dépôt est 0.8MC/min dans les deux cas.



La Figure 2c compare les histogrammes des hauteurs des deux dépôts avec celui du Ni pur et de l'or pur. En effet, la hauteur apparente de l'argent est très proche de celle de l'or. L'asymétrie du pic pour le Ni a été discutée dans le chapitre 2. Les histogrammes des deux dépôts AgNi sont composés de deux contributions : la première centrée vers 2.3 Å et la seconde centrée vers 1.05 Å. La comparaison des deux courbes suggère que ces deux histogrammes sont pratiquement la combinaison des histogrammes des dépôts de métaux purs. On notera toutefois que le pic associé au nickel dans les alliages AgNi est, dans les deux cas, décalé de  $\sim -0.1$  Å par rapport à celui la couche de nickel utilisée comme référence. L'aire sous le pic associé à l'argent dans l'histogramme des hauteurs\* donne une teneur en Ag de 54% pour le dépôt de la Figure 2b. Pour le dépôt de la Figure 2a on trouve 15%, ce qui est très proche de la valeur trouvée avec la méthode de dissolution et permet de valider la seconde méthode de détermination. Les images STM et les histogrammes de hauteurs démontrent ainsi que les atomes d'argent se situent quasi-exclusivement dans les régions claires.

## ii) Co-dépôt Au-Ni

La morphologie des monocouches d'alliages AuNi déposées sur une surface Au(111) en cours de reconstruction avec une vitesse moyenne de  $\sim 1.5$  MC/min est présentée Figure 3. La composition des couches à été déterminée par dissolution sélective du Ni excepté pour l'alliage Au<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> où la composition à été déterminée à l'aide de l'histogramme des hauteurs de la couche.

La morphologie de la couche Au<sub>7</sub>Ni<sub>93</sub> (Figure 3b) rappelle fortement celle d'une monocouche de nickel avec une corrugation périodique (période  $\sim 2.2$  nm, Fig. 3a). On relève néanmoins des maxima de moiré significativement plus hauts ( $\sim 1.8$  à  $2.3$  Å) que les  $1.6$  Å mesurés sur le moiré Ni/Au(111) (flèches blanches Figure 3b). Compte tenu des observations rapportées dans le chapitre 3, ces maxima anormalement hauts sont attribués à des inclusions d'or au sein de la monocouche de Ni. Pour la couche Au<sub>16</sub>Ni<sub>84</sub>, la corrugation périodique d'amplitude  $0.7$  Å est parfois visible (région B Figure 3c), mais son extension latérale devient extrêmement réduite (quelques périodes seulement). En dehors de la région B, la couche d'alliage Au<sub>16</sub>Ni<sub>84</sub> présente aussi des petites inclusions hautes de  $1.75$  Å (cercles rouges Figure 3c) et  $\sim 1$  nm de diamètre au sein de domaines par ailleurs sombres (bas). Cette hauteur est encore significativement supérieure à la hauteur apparente maximum du nickel pur. Ces inclusions contiennent donc des atomes d'or.

---

\* En l'absence de référence pour placer le zéro de l'histogramme des hauteurs de l'alliage Ag<sub>54</sub>Ni<sub>46</sub>, nous avons choisi d'utiliser l'argent comme nouvelle référence en plaçant le centre de sa contribution à  $2.3$  Å.

Par la suite, nous appellerons « régions hautes » les parties de la couche dont la hauteur apparente est supérieure à  $1.75 \text{ \AA}$ , et nous appellerons « régions basses » les autres parties. Pour toutes les autres couches d'alliage AuNi, les îlots monoatomiques ne présentent aucune corrugation organisée (Figure 3d-f). De plus, la fraction de surface relative des régions hautes augmente avec la teneur globale en or de l'alliage. A partir de  $\text{Au}_{46}\text{Ni}_{54}$  et pour des proportions d'or plus élevées, les régions hautes finissent par percoler.

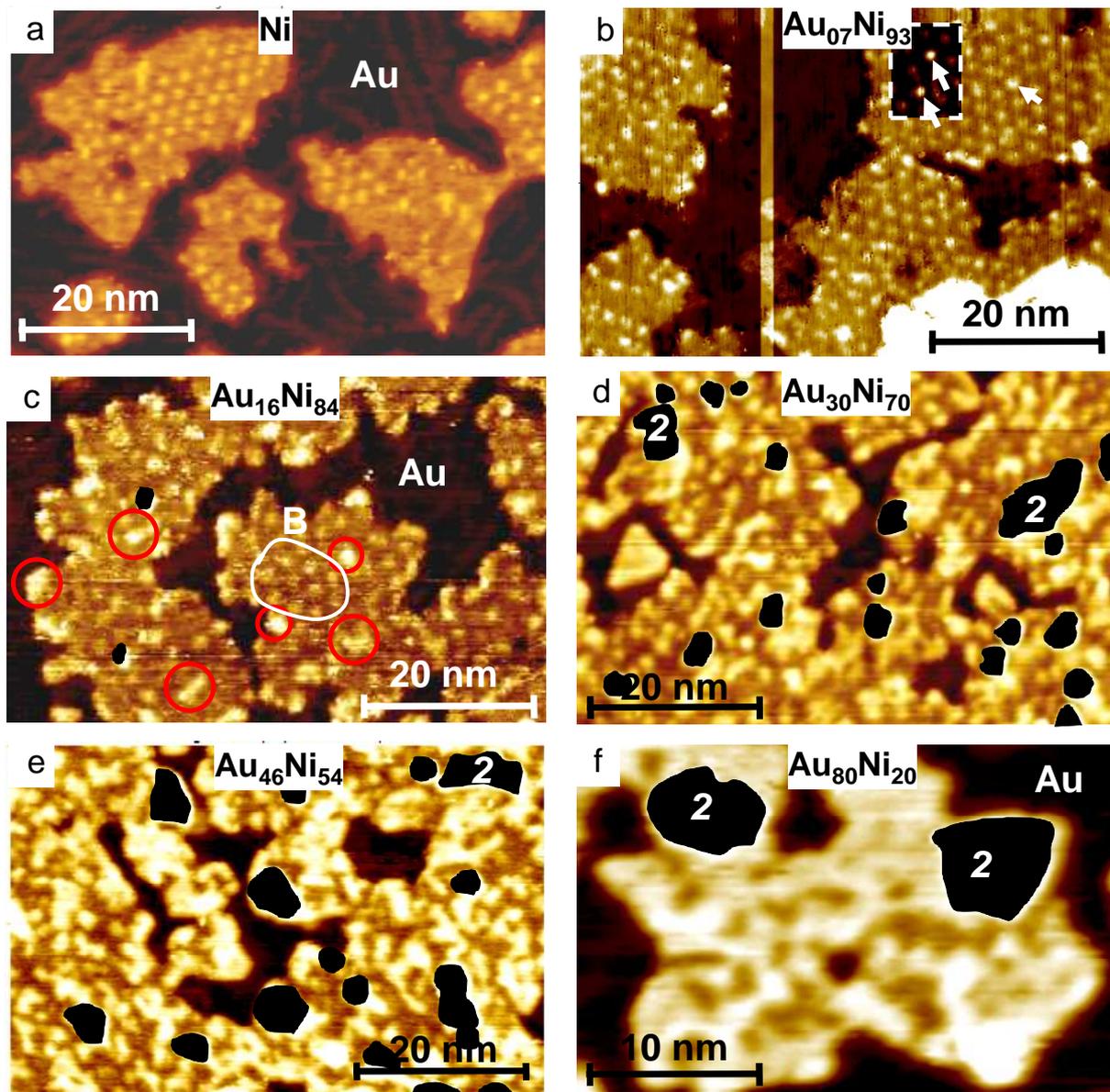


Figure 3. Images STM d'une couche de nickel (a) et de couches d'alliage NiAu (b-f) de compositions  $\text{Au}_7\text{Ni}_{93}$  (b),  $\text{Au}_{16}\text{Ni}_{84}$  (c),  $\text{Au}_{30}\text{Ni}_{70}$  (d),  $\text{Au}_{46}\text{Ni}_{54}$  (d),  $\text{Au}_{80}\text{Ni}_{20}$  (f). Les régions noircies cachent les germes de la seconde couche. Les images (a-e) font  $(64 \times 42) \text{ nm}^2$  et l'image f  $(32 \times 21) \text{ nm}^2$ . Les conditions de dépôt sont celle du Tableau 3. La vitesse de dépôt est  $\sim 1.5 \text{ MC/min}$  pour tous les films.

La Figure 4 compare les histogrammes des hauteurs des dépôts de la Figure 3 et les compare à celui d'une monocouche de Ni pur et d'îlots d'or pur. L'aire mesurée sous la courbe au-delà

de  $1.75 \text{ \AA}$  correspond au taux de couverture des régions hautes  $\theta_{\text{clair}}$  de la couche d'alliage. Le fait que  $\theta_{\text{clair}}$  soit quasiment égal à la teneur en or de l'alliage (Figure 4b) indique que ces régions sont quasi pures en or. On verra plus loin que cette affirmation devra être affinée, notamment parce que la position du centre de masse des contributions des histogrammes dépend clairement de la composition des alliages.

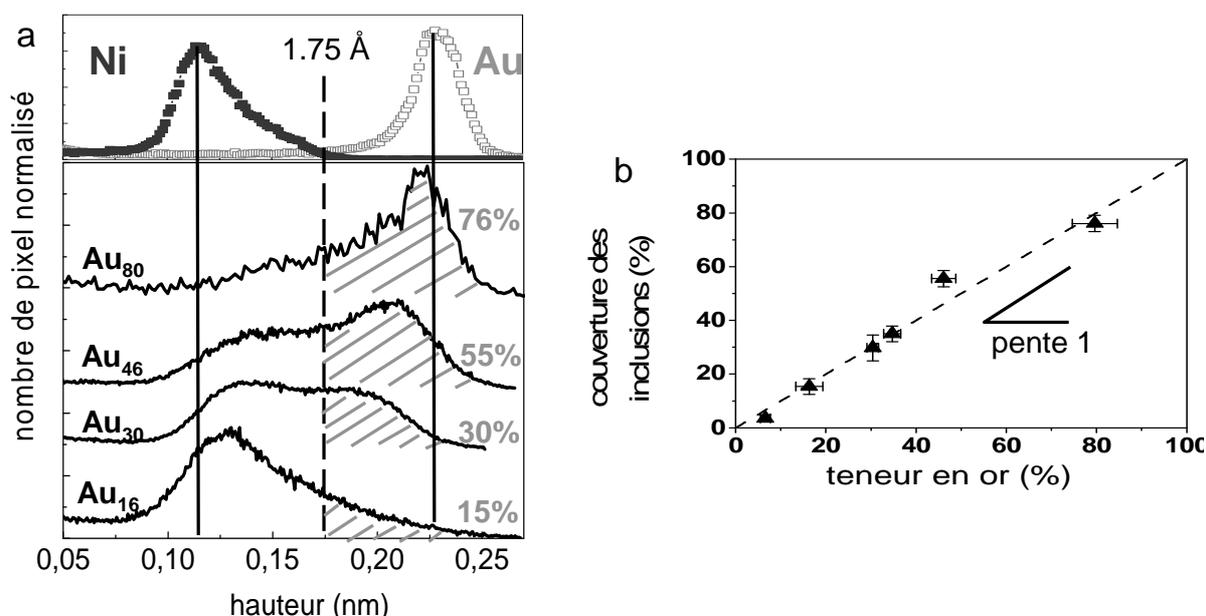


Figure 4. (a) histogramme des hauteurs pour les alliages AuNi présentés Figure 3. Les pourcentages indiqués représentent le recouvrement des régions hautes relatif à la surface occupée par les couches d'alliage. (b) recouvrement relatif des régions hautes en fonction de la composition des alliages déduite de la dissolution sélective du nickel.

La Figure 5 compare des couches d'alliage de compositions voisines (37% d'or) obtenues avec des vitesses de dépôt de 18 MC/min (Figure 5a) et 0.035 MC/min (Figure 5c). A titre de comparaison, l'image d'un dépôt à 1.5 MC/min est montrée dans la Figure 5b. L'épaisseur totale des couches est voisine de 0.96 MC (Figures 5a,b) et 0.72 MC (Figure 5c). Une première remarque concerne le taux de couverture des îlots biatomiques (formes blanches dans les images). Celui-ci augmente avec la vitesse moyenne de dépôt :  $\theta_{2ML} \sim 0.06$  (image b) et 0.16 (image a), parce que la probabilité de former un germe stable augmente avec la densité d'adatoms. L'examen comparatif de topographie des différentes monocouches d'alliage fait ressortir les points suivants :

- Les monocouches d'alliage sont systématiquement composées de régions hautes ( $> 1.75 \text{ \AA}$ ) et basses ( $< 1.75 \text{ \AA}$ ), quelle que soit la vitesse de dépôt.
- Pour toutes les vitesses de dépôt des régions hautes de dimension  $> 5 - 10 \text{ nm}$  et de forme irrégulière coexistent avec des régions hautes de  $\sim 1 \text{ nm}$ , le plus souvent dispersées au sein des domaines sombres de la couche.

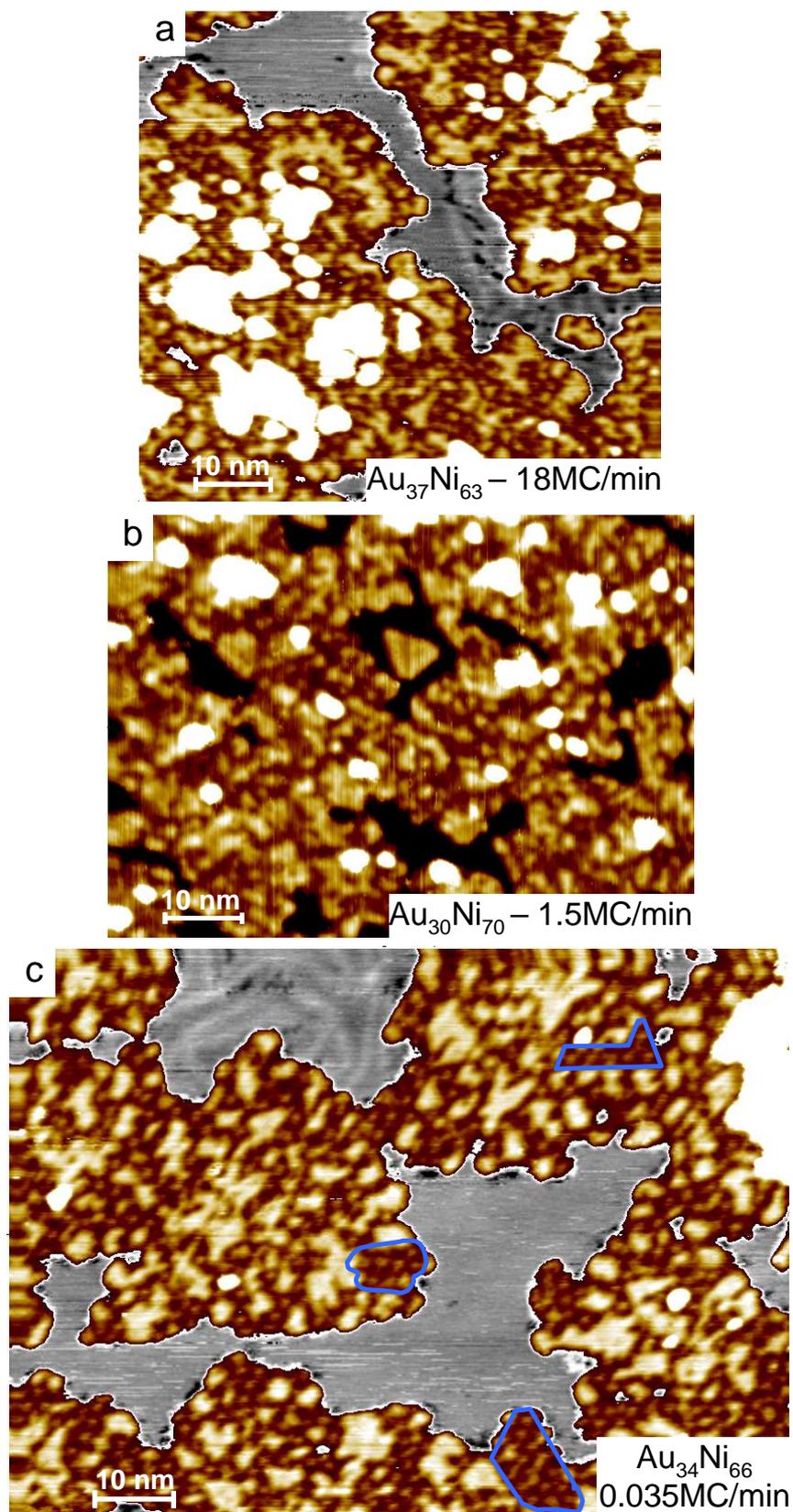


Figure 5. Images STM in situ montrant la morphologie de monocouches d'alliages  $Au_xNi_{1-x}$  avec  $30 < x < 40$  pour différentes vitesses de dépôts. (a) image  $(67 \times 63)$  nm<sup>2</sup> d'une couche alliage  $Au_{37}Ni_{63}$  déposée avec une vitesse de 18 MC/min (b) image  $(75 \times 54)$  nm<sup>2</sup> d'un alliage  $Au_{30}Ni_{70}$  déposé avec une vitesse 1.5 MC/min. (d) image  $(100 \times 72)$  nm<sup>2</sup> d'une couche d'alliage  $Au_{34}Ni_{66}$  déposée avec une vitesse 0.035 MC/min. Les contours bleus indiquent les régions présentant une corrugation moiré.

- Les régions sombres présentent en de rares endroits une corrugation ordonnée pour la vitesse de dépôt la plus petite (Fig. 5c). La période de la corrugation se répartit entre 2.2 et 2.6 nm\*, et son amplitude vaut  $\sim 0.7 \text{ \AA}$ .

- Pour les deux dépôts Figure 5a et c, la surface du substrat n'est que *partiellement* reconstruite. Cela est surprenant puisque dans les deux cas des adatoms d'or sont apportés sur le substrat, ce qui devrait favoriser la reconstruction, à moins que le processus d'insertion d'adatoms dans le plan de surface soit bloqué aux potentiels très négatifs.

La Figure 6 montre les histogrammes des hauteurs correspondant aux alliages de la Figure 5. L'histogramme de l'alliage  $\text{Au}_{30}\text{Ni}_{70}$  déposé à 1.5 MC/min a déjà été présenté dans le paragraphe précédent : il présente un décalage de la contribution de l'or vers les petites hauteurs et un décalage de la hauteur du nickel vers les grandes hauteurs. Pour le dépôt lent déposé à 0.035 MC/min, la contribution de l'or et du nickel sont bien positionnés. On note cependant que la contribution « Ni » est élargie par rapport à la monocouche Ni/Au(111). Pour le dépôt rapide déposé à 18 MC/min, la contribution du nickel apparaît plus haute que notre référence, et sa distribution de hauteur semble élargie comparé à l'histogramme des hauteurs de référence. Appliquer un seuil de  $1.75 \text{ \AA}$  permet de retrouver la composition de l'alliage déduite après dissolution sélective.

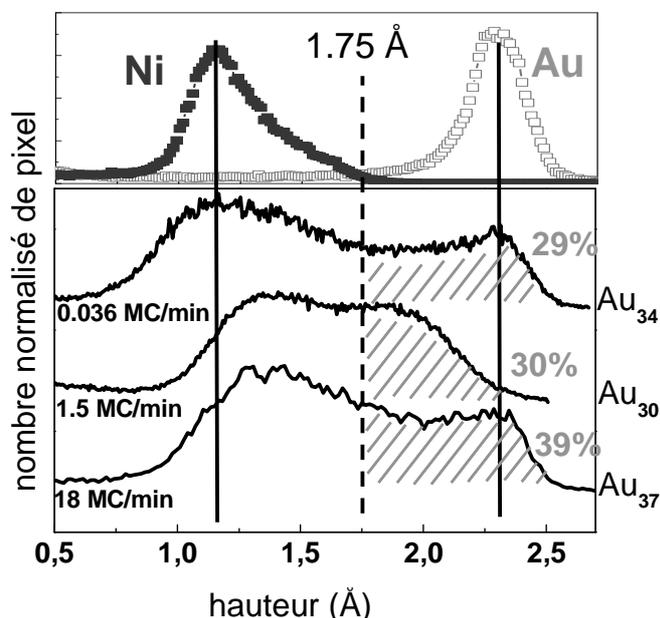


Figure 6. Histogrammes des hauteurs pour les trois couches d'alliages présentées Figure 5.

\* 22 mesures ont pu être effectuées

## 4.4 Discussion

### *i) Interprétation des histogrammes des hauteurs des couches AgNi et AuNi*

Dans le cas d'une séparation de phase parfaite, on s'attend en première approximation à ce que l'histogramme des hauteurs de la couche d'alliage soit la somme pondérée des histogrammes correspondant aux monocouches pures. Malgré la séparation de phase apparente pour les couches d'alliages présentées ci-dessus, les histogrammes des hauteurs ne correspondent globalement pas à la simple somme pondérée des contributions de Ag, Au et Ni. Seul l'alliage AuNi déposé lentement y correspond. Il est donc ici question de comprendre la signification de ces décalages par rapport à la microstructure des alliages.

Alliages AgNi/Au(111): Pour les alliages AgNi, seule la contribution du nickel est décalée de  $\sim -0.15 \text{ \AA}$  (Figure 2c). Pour le dépôt I ( $\text{Ag}_{14}\text{Ni}_{86}$ ), l'argent forme des inclusions en périphérie des îlots laissant globalement le nickel inchangé par rapport à une couche de nickel pur. Le décalage provient donc ici d'effets électroniques probablement liés à l'état de la pointe. Pour cette raison, les décalages de la contribution du nickel pour les autres alliages AuNi ne seront pas considérés dans la suite et nous discuterons la position des pics « Ag » et « Au » uniquement. Ainsi, l'histogramme des couches AgNi/Au(111) indique une séparation de phase totale car la position de la contribution « Ag » est identique à celle d'îlots Ag/Au(111).

Alliages AuNi/Au(111): Pour les alliages AuNi, seul le dépôt lent déposé sur  $\text{Au}_{\text{Pd}}(111)$  présente un histogramme dont les contributions ne sont pas décalées. On en conclut qu'il y a séparation de phase complète dans ce cas.

Pour les dépôts réalisés à 1.5 MC/min (Figure 4), la contribution de l'or est d'autant plus décalée que les alliages sont riches en nickel. Ce décalage est surprenant car la morphologie des dépôts à 1.5 MC/min est très similaire à la morphologie du dépôt à 0.035 MC/min. Il ne s'agit donc pas d'un effet de taille des inclusions qui seraient trop petites pour apparaître aussi hautes que des îlots d'or assez grands. L'analyse des régions hautes (Figure 7) montre que certaines inclusions d'or apparaissent plus ou moins hautes sans relation avec leur diamètre. Dans l'exemple de la Figure 7, les deux inclusions entourées sont ainsi décalées de  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ . Une telle différence montre que les régions hautes des alliages AuNi déposés à 1.5 MC/min n'ont pas toutes la même microstructure il est possible qu'un alliage AuNi riche en or à l'échelle subnanométrique se soit formé. Par symétrie, les régions sombres, riches en nickel, doivent contenir des atomes d'or.

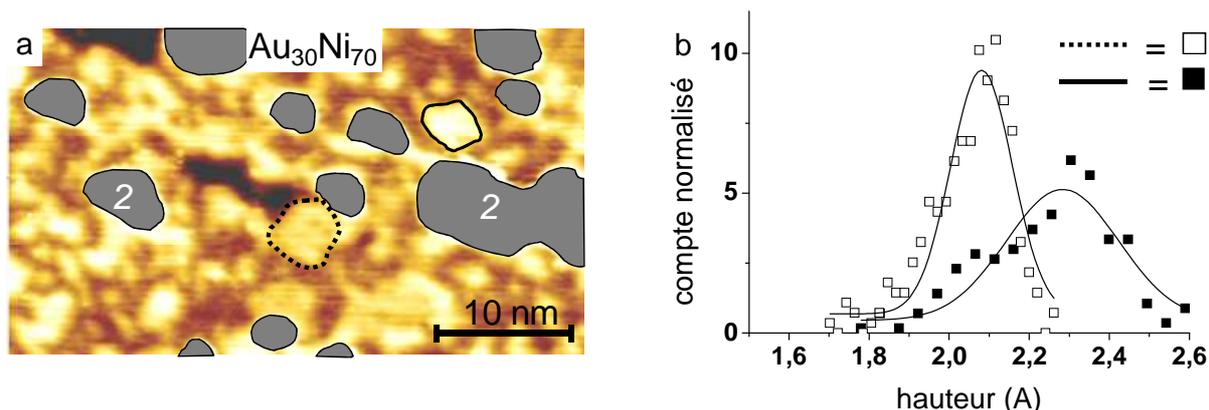


Figure 7. (a) image STM (64x42) nm<sup>2</sup> d'un alliage  $\text{Au}_{30}\text{Ni}_{70}$ . Les régions grisées masquent les germes de la seconde couche. Les histogrammes des hauteurs des deux régions entourées sont montrés en **b**.

*Influence de la structure de la surface sur la microstructure AuNi :* Pour l'alliage AuNi déposé à 18 MC/min, la contribution de l'or à l'histogramme n'est pas déplacée, comme pour le dépôt très lent sur la surface (1 x 1) et contrairement au dépôt réalisé à la vitesse de 1.5 MC/min.

Cela suggère que la reconstruction de surface, qui se produit en parallèle au dépôt (comme pour le dépôt Ni/Au(111), voir chapitre 2), est à l'origine de la microstructure particulière de certaines régions hautes des alliages AuNi réalisés avec une vitesse de dépôt à 1.5 MC/min. Nous avons en effet observé sur la Figure 5 que la surface Au(111) n'était pas complètement reconstruite pour les dépôts rapides et lents. On peut envisager que la région entourée d'un trait pointillé dans la Figure 7 s'est formée au dessus des inclusions de nickel dans le substrat (phénomène d'échange de place observé pendant le dépôt Ni/Au(111) reconstruit, voir chapitre 2). Il est possible que ces inclusions de nickel soient suffisantes pour provoquer une baisse de la hauteur apparente des régions hautes. Dans cette hypothèse, les régions les plus hautes (ex. celle entourée d'un trait continu, Fig. 7a) sont simplement composées d'or pur.

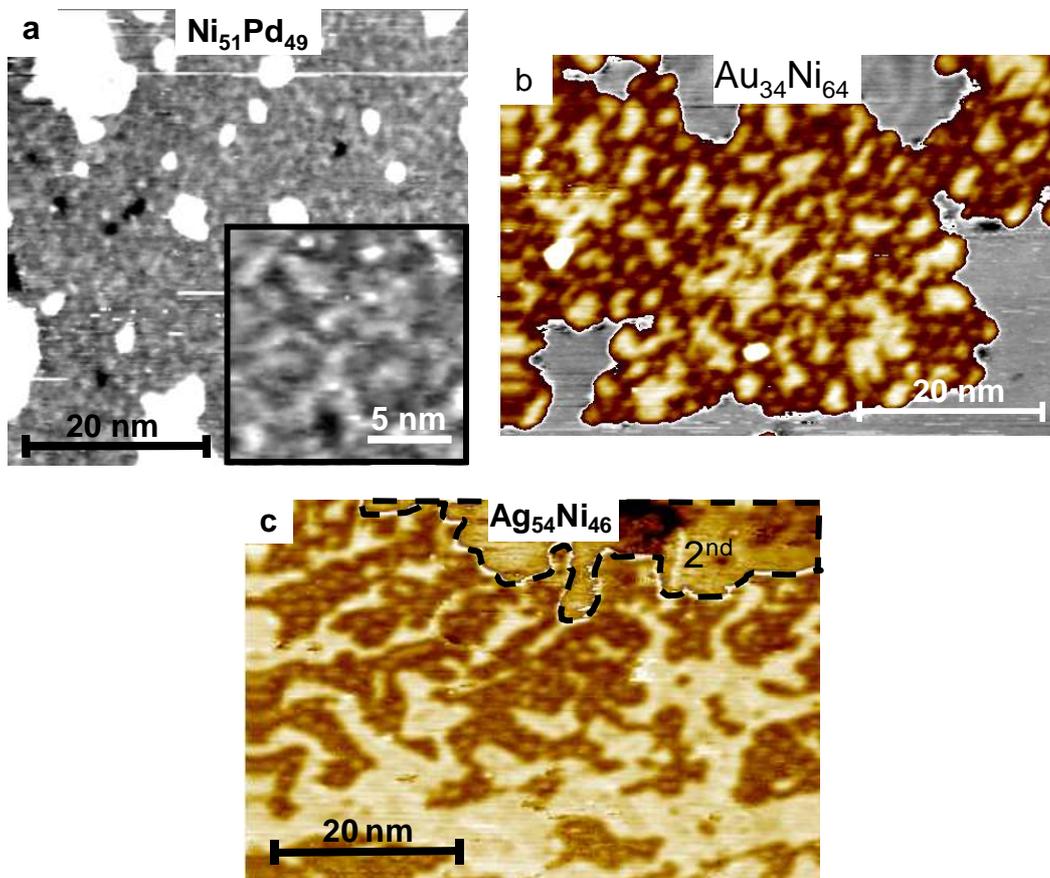
## ii) Longueur caractéristique de la séparation de phase

Notre groupe de travail a récemment publié ses travaux sur les alliages PdNi [5] réalisés avec les mêmes routines de potentiel que les alliages AuNi. Ces travaux étant antérieurs à ceux présentés dans ce document, ils n'ont pas été inclus dans la partie résultat mais nous allons les utiliser pour donner une vue d'ensemble des microstructures des alliages en fonction de l'enthalpie de mélange B-Ni,  $B \in \{\text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}\}$ .

La Figure 8 compare les images STM d'alliages B-Ni/Au(111) de compositions chimiques similaires (environ 50% de nickel) et déposés à des vitesses assez proches comprises entre 0.5

et 1.5 MC/min sauf pour l'alliage AuNi qui a été déposé à 0.035 MC/min. Tous les alliages ont été déposés sur Au<sub>Pd</sub>(111).

La Figure 8 compare la topographie des trois dépôts. Dans le cas du film NiPd (Figure 8a), Damian et al. [5] ont montré qu'il y a séparation de phase se fait à l'ordre de ~1nm comme le montre l'alternance de régions de largeur nanométrique sombres (Ni) et claires (Pd). Avec l'augmentation de l'enthalpie de mélange, l'échelle de la séparation de phase augmente. Elle passe à 2 - 3 nm pour le système AuNi (Figure 8b), ce qui est proche de la période du moiré du nickel pur, et à plus de 5 nm pour AgNi (Figure 8a). Dans ce dernier cas la corrugation moiré Ni/Au(111) réapparaît.



**Figure 8.** Images STM de couches B-Ni/Au(111) avec une teneur en Ni voisine de 50%. B = Pd (a), d'après [5], Au (b) et Ag (c). La vitesse de dépôt est 0.5 – 1.5 MC/min sauf pour l'alliage AuNi où la vitesse est 0.035 MC/min. (a) (52x52) nm<sup>2</sup> (b) (43x62) nm<sup>2</sup> (c) (43x64) nm<sup>2</sup>.

*Influence de la cinétique de formation des couches :* De manière générale, la croissance dans le plan des alliages est déterminée par la mobilité des adatoms Ni et B en bord de marche. Cette quantité est malheureusement difficile à évaluer car elle dépend de l'affinité chimique d'un adatome à la fois avec le substrat et avec le dépôt, ainsi que du potentiel de l'échantillon. Pour l'alliage AuNi, nous n'avons pas pu mettre en évidence un réel impact de la vitesse de

dépôt sur la morphologie et la distance caractéristique de séparation entre l'or et le nickel. Cette morphologie des alliages représente donc un cas stable où les adatoms de nickel et d'or sont suffisamment stabilisés pour ne pas continuer à diffuser. Par conséquent, il apparaît que cette évolution de la distance caractéristique de séparation de phase entre B et le nickel est bien déterminé par l'enthalpie de mélange B-Ni et non par la diffusion des adatoms en bord de marche.

*Sites d'adsorption du nickel dans les alliages :* Pour le système PdNi où la séparation de phase intervient à l'échelle de  $\sim 1$  nm, Damian *et al* ont montré que la hauteur moyenne des couches implique que les atomes de nickel sont adsorbés dans les sites creux du substrat. Dans le cas du système AuNi, il existe une certaine dispersion des valeurs mesurées ce qui ne permet pas de conclure. Néanmoins, pour le dépôt rapide où tous les maxima de la corrugation sont constitués d'or, la hauteur apparente des vallées de la corrugation se situe entre 1 et 1.2 Å, ce qui semble indiquer que les atomes de nickel sont adsorbés sur les sites creux/pont du substrat.

## 4.5 Conclusion

En résumé, le co-dépôt de Ag, Au et Ni conduit à une séparation de phase entre les deux métaux. La microstructure des alliages est cependant propre à chaque système binaire. La séparation de phase entre l'argent et le nickel se fait ainsi à plus grande échelle que l'or et le nickel. En faisant varier la vitesse de dépôt des alliages, nous avons vérifié que les différences de morphologie entre les deux systèmes binaires proviennent plus d'un effet de l'enthalpie de mélange que d'un effet de la cinétique de croissance de la couche. Pour le système AuNi, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un alliage AuNi localement au niveau de certaines régions riches en or. Cela n'a été observé que pour une vitesse de dépôt modérée, ce qui pourrait indiquer un effet de la reconstruction du substrat sur la microstructure des alliages.

## Références

- 1 J.L. Stevens and R.Q. Hwang, *Strain Stabilized Alloying of Immiscible Metals in Thin Films*, Physical Review Letters, 1995, V 74, P 2078, doi : 10.1103/PhysRevLett.74.2078
- 2 G.E. Thayer, V. Ozolins, A.K. Schmid, N.C. Bartelt, M. Asta, J.J. Hoyt, S. Chiang and R.Q. Hwang, *Role of Stress in Thin Film Alloy Thermodynamics: Competition between Alloying and Dislocation Formation*, Physical Review Letters, 2001, V 86, P 660, doi : 10.1103/PhysRevLett.86.660
- 3 R.Q. Hwang, *Chemically Induced Step Edge Diffusion Barriers: Dendritic Growth in 2D Alloys*, Physical Review Letters, 1996, V 76, P 4757, doi : 10.1103/PhysRevLett.76.4757

**4** T. Volkmann, F. Much, M. Biehl and M. Kotrla, *Interplay of strain relaxation and chemically induced diffusion barriers: Nanostructure formation in 2D alloys*, Surface Science, 2005, V 586, P 157, 10.1016/j.susc.2005.05.010

**5** A. Damian, I. Braems, F. Maroun, P. Allongue, *Electrodeposition of NiPd monolayer on Au(111): an in-situ STM study*, Surface Science accepted

**6** M.I. Baskes, *Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities*, Physical Review B, 1992, V 46, P 2727, doi : 10.1103/PhysRevB.46.2727





## ***Chapitre 5 – Conclusion générale***

Dans ce travail, nous avons étudié par microscopie à effet tunnel *in situ* la microstructure d'alliages binaires de métaux immiscibles à base de nickel et d'un métal noble  $B \in \{Ag, Au\}$ . Ces alliages ont été synthétisés par co-dépôt en milieu électrochimique. Nous avons comparé les microstructures obtenues avec celle de NiPd obtenue précédemment qui forme une solution solide dans le volume. La comparaison entre AgNi, AuNi, et PdNi est intéressante car l'enthalpie de mélange de systèmes est positive et va en décroissant pour atteindre zéro avec PdNi. De plus, afin de cerner les mécanismes de la croissance d'alliages dans nos conditions de dépôt particulières, nous avons réalisé une étude complémentaire de la croissance du nickel pur sur Au(111) et la croissance de  $B \in \{Ag, Au, Pd\}$  sur des îlots de Ni/Au(111).

Concernant la croissance du nickel (chapitre 2) nos résultats démontrent l'influence de la structure de la surface d'or sur la microstructure de la couche Ni/Au(111). Un dépôt de nickel sur la surface en cours de reconstruction est riche en défauts (inclusions de nickel, dislocations coins) alors qu'une couche Ni/Au(111)-(1x1) (substrat Au<sub>Pd</sub>(111)) présente un ordre atomique à grande distance (moiré de symétrie hexagonale quasi parfaite correspondant à la structure (8 x 8)). En outre, les observations de la dissolution de la couche de nickel sur Au<sub>Pd</sub>(111) ont permis de montrer que l'énergie de stabilisation des atomes de nickel varie avec leur position au sein de la maille (8 x 8). Elle est plus importante en site creux.

Des études du dépôt de Pd, Au et Ag sur Ni/Au<sub>Pd</sub>(111) (chapitre 3), il ressort, en accord avec les enthalpies de mélange, que la substitution atomique est plus efficace pour le système Pd/Ni (formation massive d'alliage sans relation directe avec la structure (8 x 8)) que pour le système Au/Ni (insertion d'or préférentielle et limitée au niveau des maxima du moiré). Aucun échange atomique n'est observé pour le système Ag/Ni. La sélectivité des échanges atomiques Au-Ni est intéressante car elle confirme que l'énergie de liaison des atomes de Ni dépend du site dans le moiré et que le processus de substitution avec l'or est suffisamment sensible à une petite variation de l'énergie de liaison. Tous ces processus d'échanges atomiques s'accompagnent de la formation d'îlots biatomiques.

Les conclusions précédentes sont cohérentes avec la séparation de phase observée lors du co-dépôt AgNi et AuNi (chapitre 4). La comparaison avec les couches PdNi montre que la longueur caractéristique de la démixtion augmente avec l'enthalpie de mélange car la dimension des domaines Ni et B suit la série PdNi  $\ll$  AuNi  $\ll$  AgNi. L'absence d'îlot de

seconde couche sur les couches d'alliages co-déposées suggère que les processus de substitution du chapitre 3 jouent un rôle mineur pendant le co-dépôt B-Ni.

Ce travail met en évidence expérimentalement que lorsqu'il s'agit d'un plan atomique, la phase d'un alliage n'est pas uniquement déterminée par son enthalpie de mélange mais aussi par son interaction avec le substrat et les contraintes.





# Annexe - Dépôt Ag/Au (111)-(22x√3)

---

_Toc353928746	
A.1 Introduction .....	99
A.2 Résultats .....	101
A.3 Discussion .....	104
A.4 Conclusion.....	106

---

## A.1 Introduction

L'épitaxie de Ag/Au(111)-(22 x √3) a été étudiée sous ultravide, à température ambiante utilisant une vitesse de dépôt voisine de 0.5 MC/min. A très faible taux de recouvrement, Dovek et al [1] (Figure 1a) rapportent qu'il se forme des nanostructures monoatomiques de forme très allongées sur les zones d'empilement HCP de la surface Au(111) reconstruite. Les résultats de Cercellier *et al.* [2] (Figure 1b,c) montrent que la morphologie de dépôts avec un recouvrement plus important est aussi influencée par la reconstruction (22 x √3) de Au(111). Les bords de marche des structures d'Ag suivent les lignes de la reconstruction locale du substrat (Figure 1b). La topographie de la monocouche d'argent présente des régions claires et sombres qui rappellent par endroit la reconstruction Au(111)-(22 x √3) (traits blancs Figure 1b). Les images avec la résolution atomique (Figure 1c) ont permis d'établir que les régions sombres du dépôt sont en fait constituées d'un alliage AuAg contenant environ 8% d'or. Enfin, les auteurs ont pu montrer que les régions sombres recouvrent les régions initialement FCC de la reconstruction.

En milieu électrochimique et pour un taux de couverture très inférieur à 1, le dépôt d'argent sur Au(111) (√3 x 22) [3]\* conduit à la formation d'aiguilles recouvrant uniquement les zones d'empilement HCP (Figure 2), et la morphologie du dépôt ressemble donc à celle observée sous vide par Dovek *et al* (Figure 1a). Cependant, contrairement au dépôt sous ultravide, ces îlots peuvent être soit constitués de deux plans atomiques d'argent entre -0.65 et -0.45V<sub>MSE</sub>, soit d'un seul plan entre -0.45 et -0.15V<sub>MSE</sub>. Les potentiels plus négatifs que -0.65V<sub>MSE</sub> n'ont pas été explorés.

---

\* les auteurs de cette étude utilisent une méthode semblable à la nôtre où le dépôt d'argent est d'abord initié par l'injection d'une solution contenant le sel d'argent et ensuite arrêté par le rinçage à l'aide d'une solution neutre. Pendant ces manipulations, le potentiel du substrat reste constant.

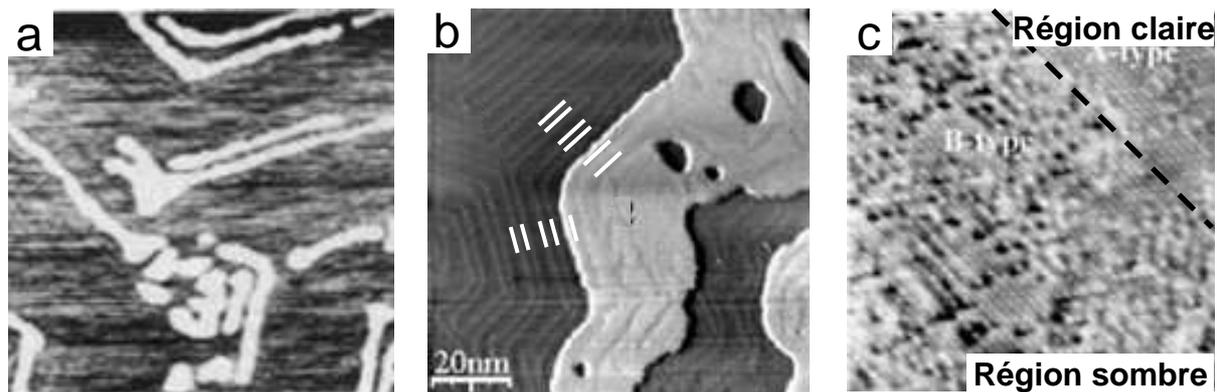


Figure 1. Morphologie de dépôts sous monocouche d'argent déposé sur Au(111) sous ultravide. (a) image STM ( $115 \times 115$ ) nm<sup>2</sup> issue de [1]. (b) et (c) images STM issue de [2]. (b) ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup>. (c) ( $12 \times 12$ ) nm<sup>2</sup> montrant la microstructure à l'échelle atomique d'une région sombre comme sur la Figure 1b. Les zones claires et sombres de la monocouche d'Ag recouvrent respectivement les zones d'empilement FCC et HCP de la surface Au(111) reconstruite.

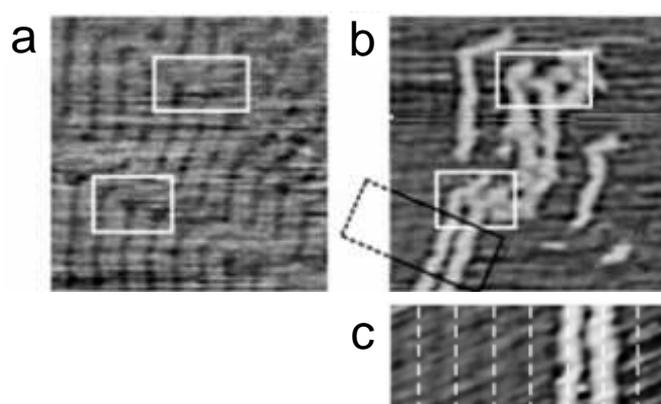


Figure 2. Croissance électrochimique d'aiguilles bicouche d'argent sur Au(111) adapté de [3]. image STM *in situ* ( $70 \times 70$ ) nm<sup>2</sup> d'une même région avant (a) et après (b) dépôt d'argent à  $-0.6V_{MSE}$ . Les cadres blancs indiquent dans les deux cas la même zone. (c) agrandissement de b suivant le cadre noir. Chaque ligne blanche pointillée est placée au centre des paires de lignes de la reconstruction de Au(111).

En dehors de l'étude citée plus haut, tous les travaux sur la croissance électrochimique Ag/Au(111) s'intéressent à la croissance en sous potentiel (« Under Potential Deposition » (UPD), i.e., à des potentiels plus positifs que  $0V_{MSE}$  pour  $[Ag^+] = 1mM$ ). Un éventail complexe de phases de structure différentes a ainsi été révélé [4]. Egalement dans le domaine de potentiel UPD, la formation d'un alliage Au-Ag par interdiffusion entre la couche d'argent et le substrat a été rapporté [5]. En effet, ces deux métaux sont miscibles à température ambiante et pour toutes les compositions.

Dans la mesure où aucune étude à notre connaissance ne traite du dépôt électrochimique de l'argent au potentiel très négatif que l'on utilise dans cette thèse (chapitres 3 et 4), nous présenterons ici nos résultats sur l'épitaxie de Ag/Au(111) ( $22 \times \sqrt{3}$ ) dans ces conditions. Nous verrons que l'argent interagit avec le substrat et sa reconstruction, et nous tenterons de déterminer les conséquences de cette interaction.

## A.2 Résultats

Le dépôt d'argent est réalisé à  $-1.24V_{MSE}$  à la vitesse de  $0.06 \text{ MC/min}$  sur  $\text{Au}(111)$  ( $22 \times \sqrt{3}$ ). Pour éviter les problématiques liées à l'adsorption spécifique de chlorures sur l'argent, toutes les expériences présentées dans cette annexe sont réalisées dans des électrolytes ne contenant pas de chlorure de potassium.

A faible grossissement, la Figure 3 montre que le dépôt est composé d'îlots monocouches alvéolés de forme complexe et présentant de nombreuses extensions très allongées. A plus forte résolution on peut voir que la monocouche d'argent (Figure 4a) présente des régions claires (hauteur  $\sim 2.4 \text{ \AA}$  par rapport au plan  $\text{Au}(111)$ ) et des régions sombres (hauteur  $\sim 1.8 \text{ \AA}$ ). Les régions sombres sont orientées parallèlement aux paires de lignes de la reconstruction (flèches rouges Figure 4b). Les extensions allongées ou « aiguilles » (cadres noirs pointillés Figure 3a) sont elles aussi parallèles aux lignes de la reconstruction. Leur largeur est de  $1.8 \pm 0.45 \text{ nm}$  variant peu selon leur longueur et leur hauteur apparente est  $\sim 2.4 \text{ \AA}$ . Lorsque deux aiguilles coalescent (par exemple entre l'aiguille N°1 et N°2 Figure 4c) il se forme une zone sombre comme celles mentionnées plus haut. La distance moyenne entre deux aiguilles (centre à centre) est uniforme et vaut  $\sim 4 \text{ nm}$  (Figure 4c).

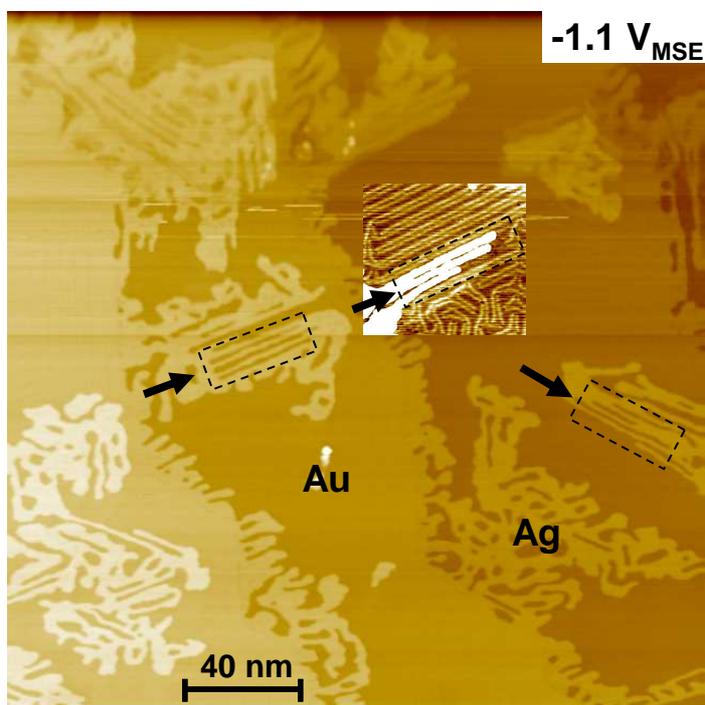


Figure 3. Dépôt électrochimique d'argent sur la surface reconstruite de  $\text{Au}(111)$ . Image STM ( $242 \times 242$ )  $\text{nm}^2$  du dépôt. Les couples flèches-cadres montrent des exemples d'aiguilles. La modification du contraste sur le groupe d'aiguilles au milieu à été réalisé à l'aide d'une image avec une meilleure résolution numérique

A l'échelle de temps des observations STM (quelques dizaines de minutes), il se produit quelques réarrangements au sein de la monocouche. Par exemple, certaines portions

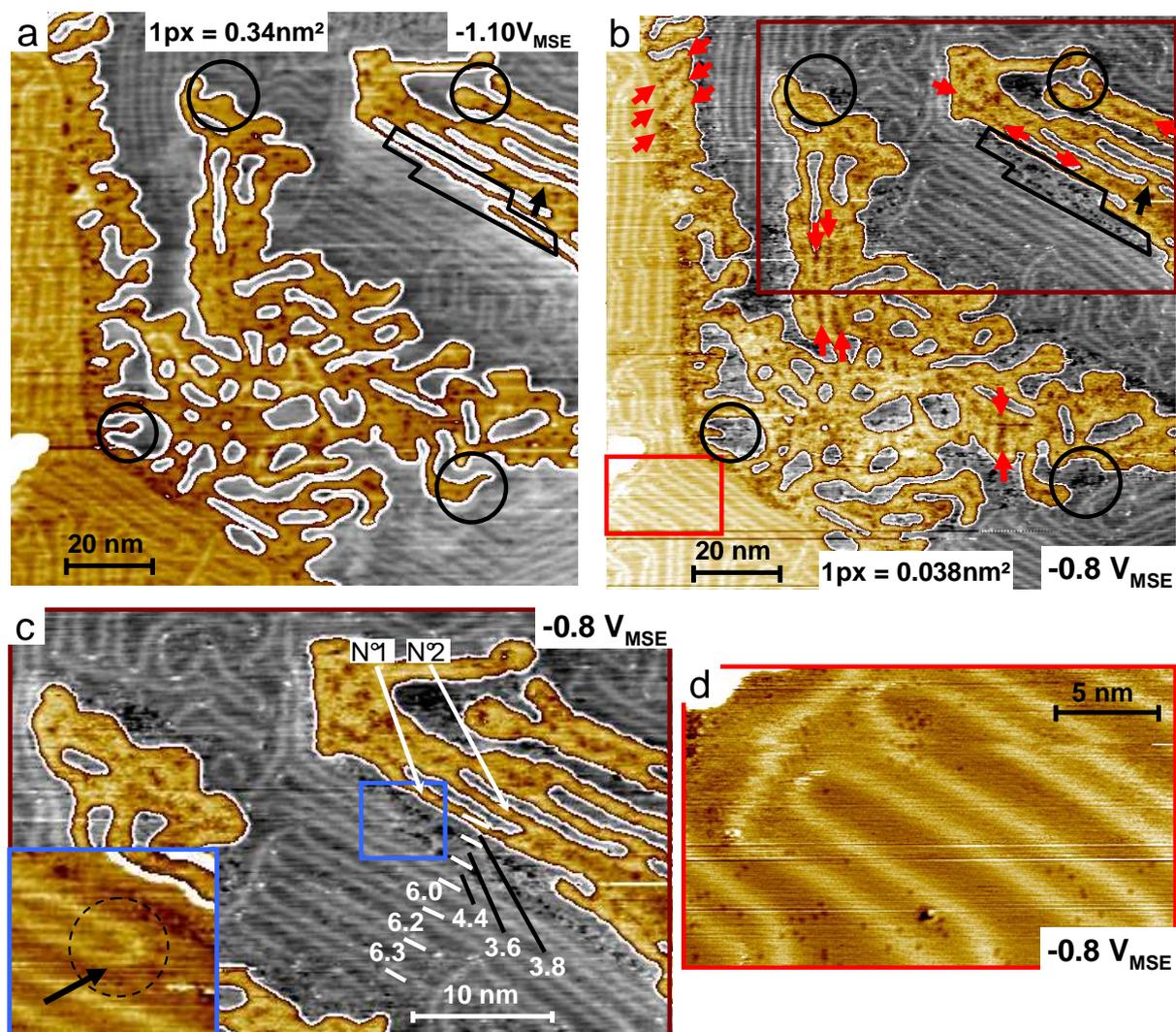
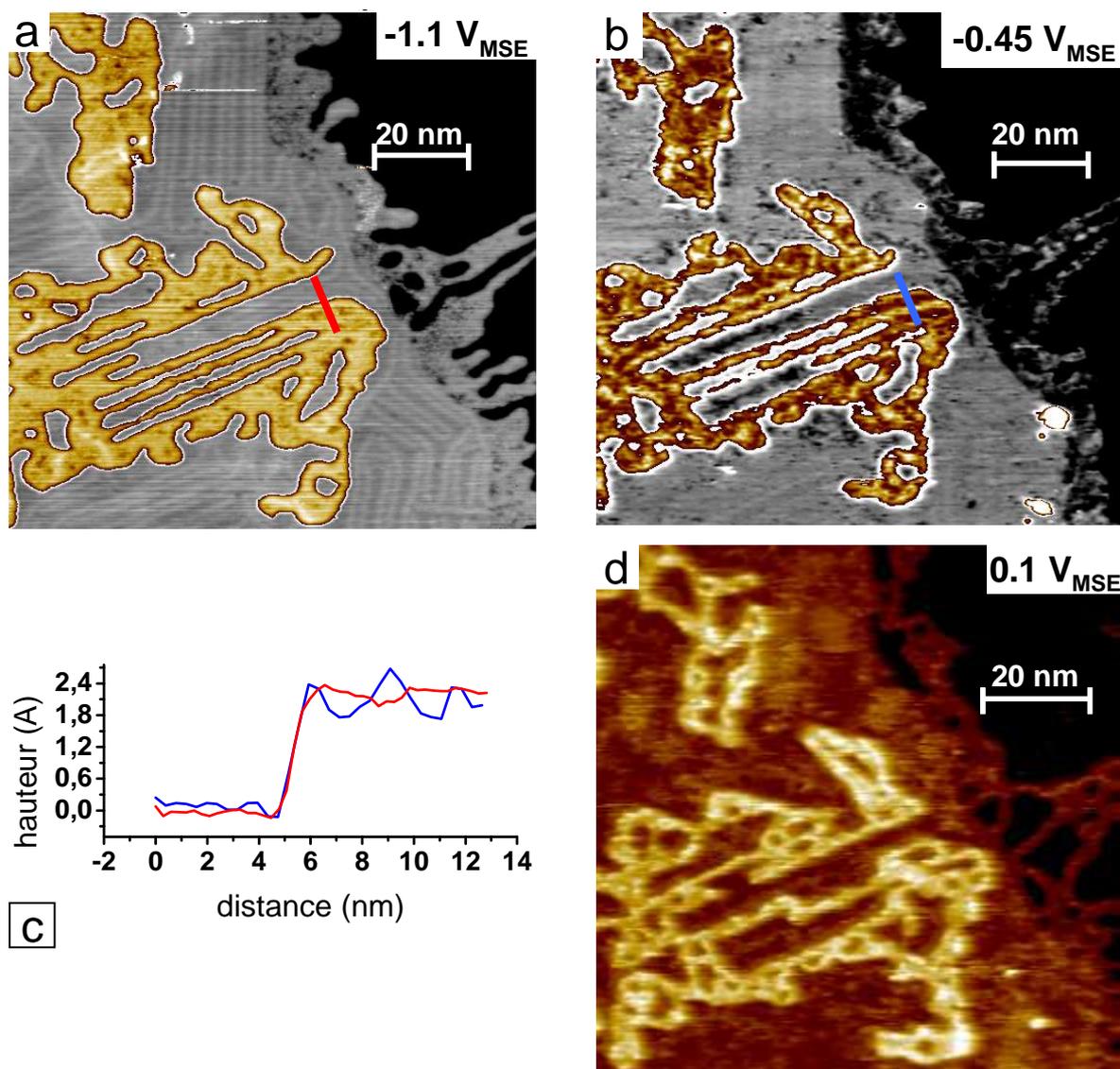


Figure 4. Dépôt électrochimique d'argent sur la surface reconstruite de Au(111). (a) image STM (132x132) nm<sup>2</sup> du dépôt à -1.1 V<sub>MSE</sub>. (b) image STM (132x132) nm<sup>2</sup> de la même région que a à -0.8 V<sub>MSE</sub>. Les régions encadrées et les flèches noires montrent des régions où des réarrangements ont été observés. Les paires de flèches rouges alignées et de sens opposés indiquent des lignes de dépressions. (c) Agrandissement du grand cadre marron dans (b). Les nombres indiquent la distance en nanomètre séparant les paires de lignes de la reconstruction et les aiguilles. L'insert dans (c) est un agrandissement du cadre bleu de l'image (c) qui a été réalisé à l'aide d'une autre image mieux résolue numériquement de la région. Le couple flèche noire-cercle pointillé montre la fermeture de la paire de ligne de la reconstruction. (d) image STM (25x15) nm avec la résolution atomique de la région délimité par le petit cadre rouge dans b.

d'aiguilles disparaissent (zones entourées en noir Figure 4a,b) et laissent une empreinte dans le dernier plan atomique Au(111), avec de nombreuses dépressions. Grâce à ces régions, il est possible de voir que certaines aiguilles poussent dans le prolongement des régions HCP de la surface reconstruite (Figure 4c). Il est également possible de voir que la paire de ligne de la reconstruction dans le prolongement de la ligne de dépressions se referme à leur intersection (insert Figure 4c). Mises à part les dépressions révélées par les réarrangements au sein de la

couche, l'image avec la résolution atomique Figure 4d révèle des inclusions de Ag réparties de façon isotrope dans la surface du substrat.



**Figure 5.** Evolution de la morphologie de Ag/Au(111)-(22x√3) en fonction du potentiel. (a - c) images STM (105x100) nm<sup>2</sup>. a et b sont approximativement de même contraste pour les deux échelles de couleur (niveaux de gris et marron). (c) profils de hauteurs effectués suivant les traits bleu et rouges dans a et b. Image (a)  $U = -1.1 \text{ V}_{\text{MSE}}$ , image (b)  $U = -0.45 \text{ V}_{\text{MSE}}$ , image (d)  $U = 0.1 \text{ V}_{\text{MSE}}$ .

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la microstructure de la couche d'argent et ses nanostructures, nous avons étudié leur dissolution en fonction du potentiel. La Figure 5 montre l'évolution et la dissolution du dépôt d'argent de la Figure 3. On observe une modification importante de la topographie du dépôt entre  $-1.1 \text{ V}_{\text{MSE}}$  (Figure 5a) et  $-0.45 \text{ V}_{\text{MSE}}$  (Figure 5b) sans perte apparente de matière (le contour des nanostructures reste quasi identique dans les deux images). Les régions sombres (hauteur de  $1.8 \text{ \AA}$ ) gagnent en surface relative alors que le reste du dépôt reste à une hauteur de  $\sim 2.3 \text{ \AA}$ . Nous avons pu établir avec

d'autres dépôts que cette augmentation de l'aire des régions sombres a lieu à  $-0.7V_{MSE}$  et qu'elle est réversible avec le potentiel. Les régions sombres se dissolvent lentement dès  $-0.2V_{MSE}$ . La vitesse de dissolution augmente lorsque le potentiel devient plus positif. Les régions hautes restantes ne subissent quasiment pas de modifications morphologiques jusqu'au potentiel de  $0.1V_{MSE}$ .

### A.3 Discussion

Le dépôt électrochimique d'argent sur la surface reconstruite de l'or au potentiel de  $-1.24V_{MSE}$  conduit à la création de nanostructures dont la forme est fortement influencée par la reconstruction de la surface Au(111). Dans les îlots compacts on observe des régions claires, dont la forme allongée et la largeur sont analogues à celle des aiguilles isolées (1.8 nm). Leur écartement moyen ( $\sim 4$  nm) est significativement inférieur à la distance entre deux paires de lignes de la reconstruction de Au(111). Les régions inter-aiguilles sont comblées par une couche de hauteur apparente plus petite (1.8 Å) que celle des aiguilles (2.4 Å). Enfin, les images de la dissolution indiquent que la hauteur apparente du dépôt entre les aiguilles diminue vers les potentiels positifs et que ces régions sont instables alors que les aiguilles ne se dissolvent pas au potentiel standard de la dissolution de l'Ag massif.

#### Modèle de croissance :

Pour expliquer ces observations nous proposons le scénario de croissance décrit dans la Figure 6. La figure 6a est un schéma de la surface reconstruite, vue en coupe selon la direction  $\langle 1-10 \rangle$ . Les régions d'empilement FCC et HCP sont distinguées par leur niveau de gris. Les parois de domaines (pont) séparant les zones HCP et FCC sont blanc. Les parois sont légèrement surélevées par rapport aux régions HCP et FCC pour rappeler la corrugation de la surface Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$  observée dans les images STM.

La croissance démarre avec la formation d'une première aiguille (Figure 6b) sur une zone HCP. Sa largeur  $\sim 1.8$  nm correspond en effet approximativement à la largeur d'une région d'empilement HCP de la surface reconstruite. Cette croissance s'accompagne d'une modification *locale* de la reconstruction  $(22 \times \sqrt{3})$  des deux régions immédiatement adjacentes de l'aiguille : les régions "pont" deviennent des régions FCC (gris clair) et les mailles  $(22 \times \sqrt{3})$  (❶, ❷, ...) glissent globalement vers la gauche du schéma. Si une seconde aiguille se dépose sur la zone HCP ❶ selon le même mécanisme (Figure 6c), elle se trouvera ainsi à une distance de  $\sim 4$  nm de la première aiguille en accord avec les observations STM (Figure 4c). Un nouveau glissement latéral des lignes de la reconstruction accompagne le dépôt de l'aiguille n°2 (voir le glissement des zones HCP ❷, ... entre Figure 6b et 6c).

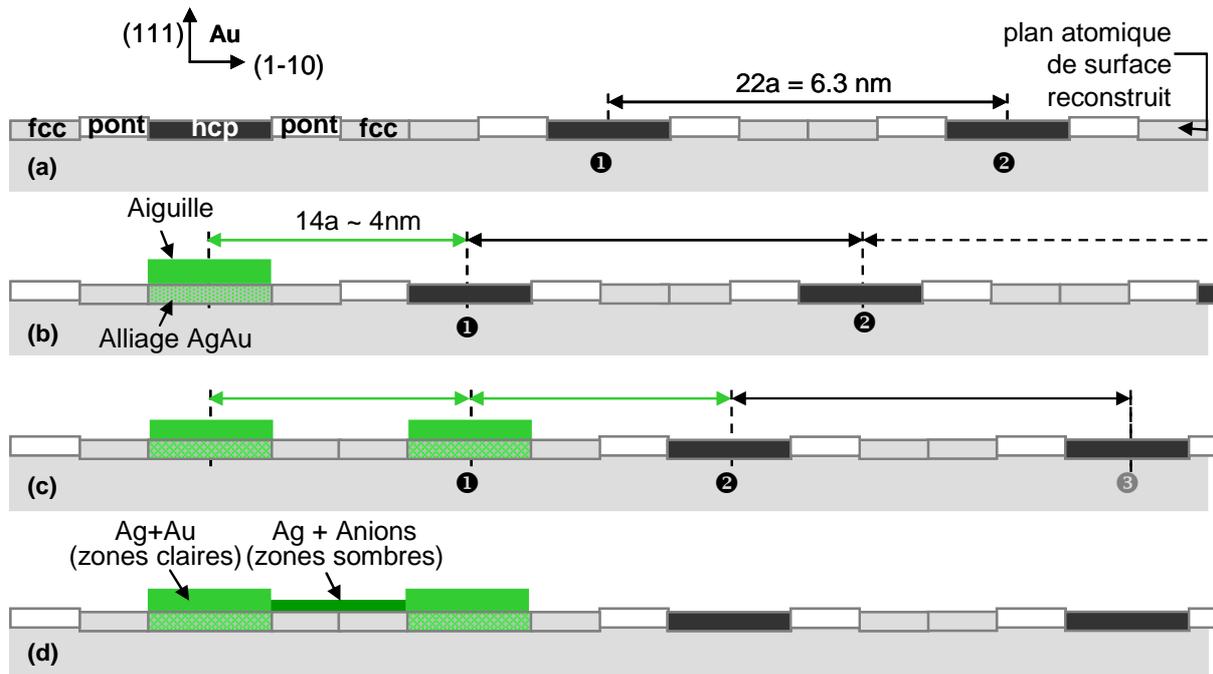


Figure 6. Mécanisme de la croissance de Ag/Au(111)-(22x√3)

Ce modèle très simple permet donc d'expliquer les dimensions caractéristiques mesurées sur le dépôt :

- (1) la largeur des aiguilles 1.8 nm provient d'un confinement des atomes d'Ag sur la zone initialement HCP ;
- (2) la distance de 4 nm mesurée entre deux aiguilles isolées alors que la période de la reconstruction est 6.3 nm (Figure 4c).

La Figure 6b,c suppose la coexistence de zone FCC et HCP contigües, ce qui est fortement improbable du fait d'un coût énergétique élevé de joint de grain en surface. Il est très probable que l'empilement HCP devienne un empilement FCC sous l'aiguille d'Ag (ou pendant le dépôt). La levée de la reconstruction sous les aiguilles s'accompagne probablement de la formation d'un alliage de surface AgAu à la fois dans la surface d'or et dans les aiguilles (Figure 6d). Cette hypothèse expliquerait la stabilité électrochimique inattendue des aiguilles jusque dans le domaine UPD de l'argent. Il n'a pas été possible de déterminer la composition de cet alliage.

Ce modèle n'explique cependant pas la nucléation et la croissance préférentielle de l'argent sur les régions HCP. Comme la croissance de l'argent semble liée à un processus de substitution d'atomes d'or par des atomes d'argent, ce processus semble plus favorable dans les régions HCP. Ceci est cohérent avec les calculs qui montrent que l'énergie de liaison dans les régions HCP est légèrement plus faible que celle dans les régions FCC [6].

Le modèle de la Figure 6 implique aussi que les domaines d'Ag entre les aiguilles se forment sur une zone d'empilement FCC. On s'attend donc à une épitaxie sans formation d'alliage. Les domaines sombres du dépôt d'Ag seraient donc une monocouche quasi pure d'Ag en épitaxie avec Au(111)-(1x1) (Figure 6d). Cette interprétation est cohérente avec la moindre stabilité électrochimique de ces domaines par rapport aux aiguilles (Figure 5).

Les variations avec le potentiel de la hauteur apparente de ces domaines clairs (au niveau des aiguilles) et sombres (entre les aiguilles) du dépôt apporte des renseignements complémentaires intéressants qui corroborent le modèle de la Figure 6c. On rappelle que la hauteur des aiguilles reste constante et que celle des domaines sombres diminue vers les potentiels positifs. Même si des effets électroniques ne sont pas à exclure, on peut facilement expliquer cette différence de comportement en considérant le signe de la charge de surface du dépôt d'argent. La littérature nous apprend en effet que le PZC d'une monocouche Ag/Au(111) est  $-0.9 V_{MSE}$  [7]. Le potentiel de charge nulle (PZC) des aiguilles est sans doute plus positif que  $-0.9 V_{MSE}$  car elles contiennent des atomes d'or (Figure 6d). Le changement de morphologie entre  $-0.8$  et  $-0.45 V_{MSE}$  peut donc se corrélérer à un changement de signe de la charge de surface de l'argent provoquant l'adsorption d'anions comme les ions sulfates [8]. La hauteur apparente de l'or étant indépendante du potentiel, les aiguilles que l'on suppose contenir une forte teneur en or ne seraient pas affectées par le changement de polarité.

## A.4 Conclusion

En résumé, le modèle de la Figure 6 est conforme aux observations STM. Tout indique que le dépôt Ag/Au(111)-(22x√3) est composé de régions quasi pures en Ag (domaines sombres dans les images STM) et des régions alliées AgAu (domaines clairs). Cette structuration particulière de la monocouche est induite par la formation d'aiguilles sur les régions HCP, ce qui modifie la reconstruction de la surface (glissements atomique du dernier plan atomique d'or). La croissance des aiguilles s'accompagne de la formation d'un alliage AgAu de composition inconnue sous et dans les aiguilles.

## Références

- 1 M.M. Dovek, C.A. Lang, J. Nogami and C.F. Quate, *Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B, 1989, V 40, P 11973, doi : 10.1103/PhysRevB.40.11973
- 2 H. Cercellier, C. Didiot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, L. Moreau, D. Malterre and F. Reinert, *Interplay between structural, chemical, and spectroscopic properties of Ag/Au(111) epitaxial ultrathin*

## Références

- films: A way to tune the Rashba coupling*, Physical Review B, 2006, V 73, P 195413, doi : 10.1103/PhysRevB.73.195413
- 3** S. Takakusagi, K. Kitamura and K. Uosaki, *In situ Real-time Monitoring of Electrochemical Ag Deposition on a Reconstructed Au(111) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008, V 112, P 3073, doi : 10.1021/jp709916m
- 4** M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss and D. M. Kolb, *An insitu scanning tunneling microscopy study of Ag electrodeposition on Au(111)*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, V 1, P 4847, doi : 10.1039/A906140A
- 5** J.D. Snyder and J.D. Erlebacher, *Electrochemical Measurement of the Surface Alloying Kinetics of Underpotentially Deposited Ag on Au(111)*, Langmuir, 2009, V 25, P 9596, doi : 10.1021/la9007729
- 6** N. Takeuchi, C.T. Chan and K.M. Ho, *Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure*, Physical Review B, 1991, V 43, P 13899, doi : 10.1103/PhysRevB.43.13899
- 7** K.A. Soliman and L.A. Kibler, *Variation of the potential of zero charge for a silver monolayer deposited onto various noble metal single crystal surfaces*, Electrochimica Acta, 2007, V 52, P 5654, doi : 10.1016/j.electacta.2006.12.070
- 8** M. Schweizer and D.M. Kolb, *First observation of an ordered sulfate adlayer on Ag single crystal electrodes*, Surface Science, 2003, V 544, P 93, doi : 10.1016/j.susc.2003.08.015





Les films ultraminces présentent une grande proportion d'atomes aux interfaces films-substrat et film-environnement. Grâce à cela, ces films possèdent des microstructures et donc des propriétés particulières différentes de celles des matériaux massifs.

Nous avons étudié par microscopie à effet tunnel *in situ* d'une part la microstructure d'alliages binaires B - Ni où  $B = \{Pd, Au, Ag\}$  réalisés par co-dépôt électrochimique, et d'autre part la microstructure de films ultraminces où l'élément B est déposé sur une monocouche de nickel préalablement déposée sur Au(111). De plus, une méthode a été mise au point pour permettre de maintenir la surface de Au(111) non reconstruite pendant les différents dépôts permettant de minimiser la formation d'alliage avec le substrat.

Après avoir revisité le dépôt de Ni sur l'or non reconstruit, la microstructure des alliages co-dépôts a été étudiée en fonction de leur composition et de la vitesse de dépôt. De plus, le choix des éléments B nous permet d'étudier l'influence de l'enthalpie de mélange du nickel avec Pd, Au et Ag sur la microstructure. Nous avons ainsi montré qu'il y a séparation de phase dans tous les cas mais à une échelle propre à chaque système.

Le dépôt de B sur Ni a permis de mettre en évidence des processus de substitution entre  $B = \{Pd, Au\}$  et le nickel. Ces processus s'accompagnent d'une dissolution partielle du nickel extrudé de la couche. Les alliages formés sont composés d'un mélange de phase riches en nickel et riches en Pd ou Au. La morphologie de ces alliages est cependant très différente des alliages co-dépôts.

---

The fact that, in ultrathin films a large part of the atoms are located at the two interfaces substrate-film and film-environment, induces specific film microstructures and thus interesting new properties different from those of the bulk materials.

We studied the microstructure of electrochemically co-deposited binary alloys, composed of an element B and of Ni, where B is either Pd, Au or Ag. We also studied the deposition of B over a predeposited Ni monolayer. In addition we devised a method to maintain the Au(111) surface un-reconstructed during film deposition limiting the alloying process with the substrate.

On this un-reconstructed Au(111) surface, we studied the deposition of Ni monolayer which microstructure is well documented on the Au(111) reconstructed surface. We then studied the microstructure of the codeposited alloys as a function of their composition and deposition speed. Furthermore, the B elements (Ag, Au, Pd) allow us to study the influence of the mixing enthalpy on the alloys' microstructure. We showed using *in situ* scanning tunnelling microscopy that all cases lead to a phase separation but with a specific phase separation length for each case.

$B = \{Ag, Au, Pd\}$  deposition over a Ni monolayer showed that Ni atoms undergo place exchange with B atoms in the Ni layer to form an alloy. Alloys are made out of two phases, one rich or pure in B atoms and the other rich or pure in Ni. Nevertheless, the morphology of those alloys is different than what is obtained with codeposition.