

# *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  $\text{Ni}_{66}\text{Au}_{34}$  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  $\text{Ni}_{74}\text{Au}_{26}$  en considérant que la distance interatomique Ni-Ni dans la couche est identique à celle du massif.

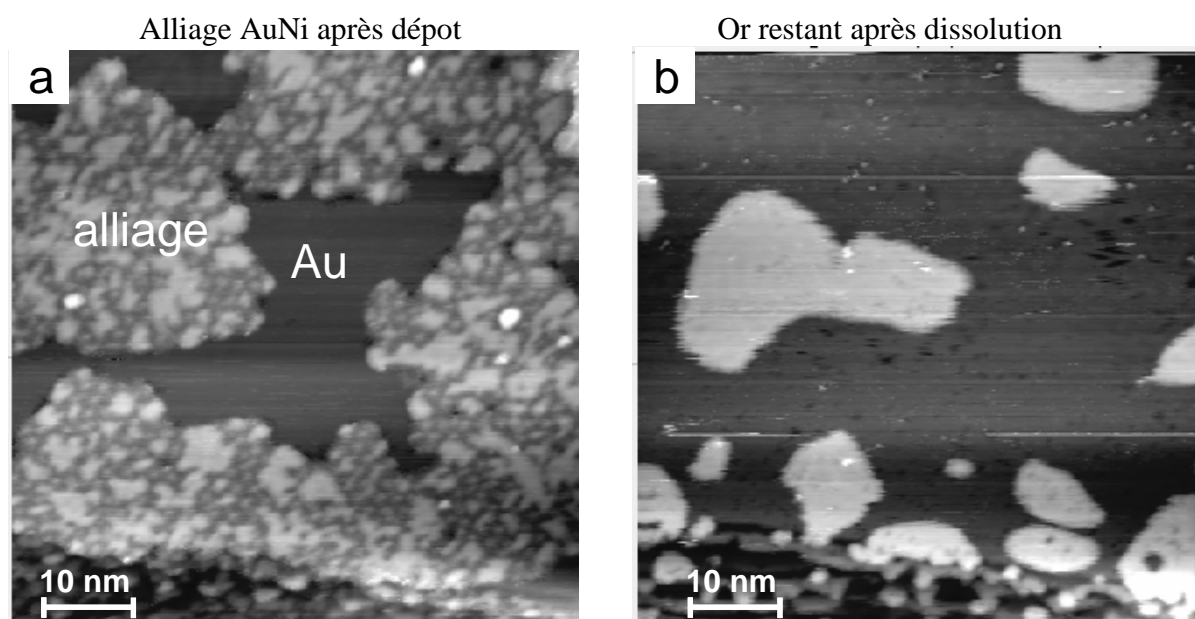


Figure 1. (a) image STM ( $65 \times 65$ ) nm<sup>2</sup> d'un alliage  $\text{Au}_{34}\text{Ni}_{66}$  (b) image ( $65 \times 65$ ) nm<sup>2</sup> de la même région après dissolution sélective du nickel.

### 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.

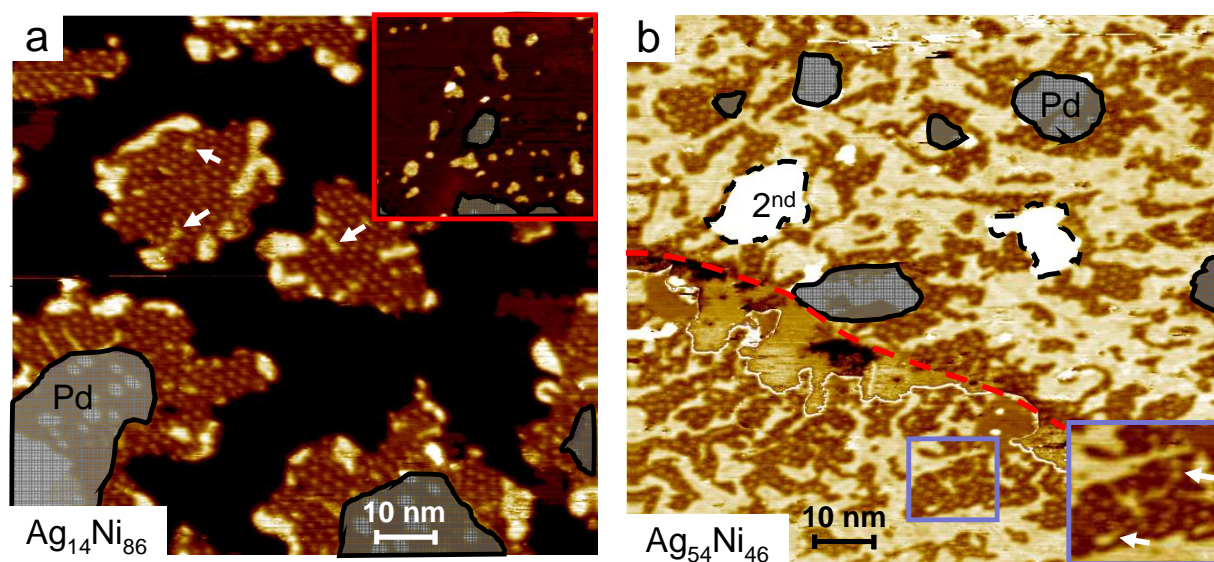


Figure 2. (a) image STM ( $92 \times 100$ )  $\text{nm}^2$  d'une monocouche d'alliage  $\text{Ag}_{14}\text{Ni}_{86}$  sur  $\text{Au}_{\text{Pd}}(111)$ . Les régions ombrées délimitent les îlots de palladium préexistants. L'insert montre les îlots d'Ag laissés après la dissolution sélective du nickel (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 cor rugation 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.

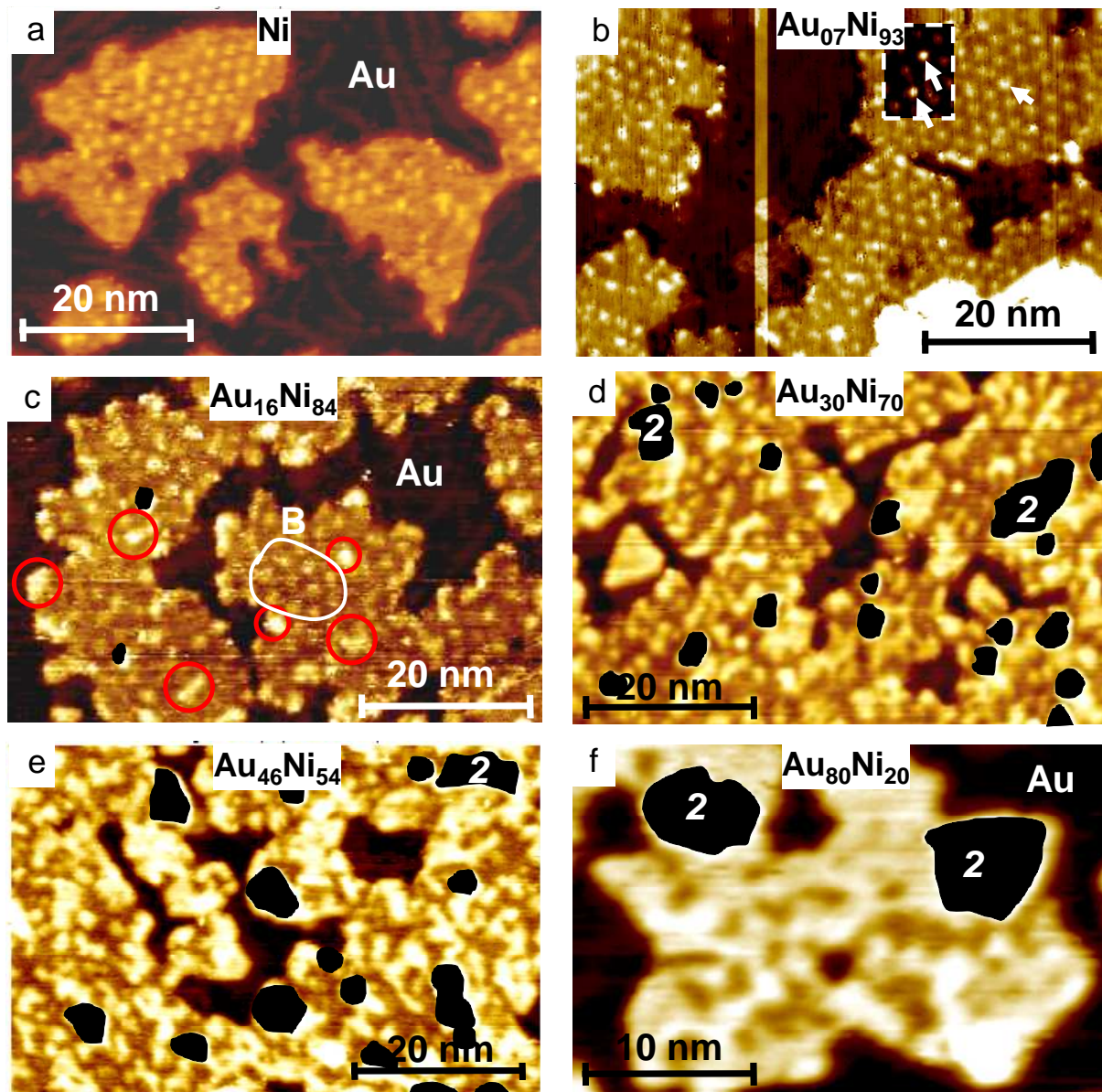


Figure 3. Images STM d'une couche de nickel (a) et de couches d'alliage NiAu (b-f) de compositions  $\text{Au}_7\text{Ni}_{93}$  (b),  $\text{Au}_{16}\text{Ni}_{84}$  (c),  $\text{Au}_{30}\text{Ni}_{70}$  (d),  $\text{Au}_{46}\text{Ni}_{54}$  (d),  $\text{Au}_{80}\text{Ni}_{20}$  (f). Les régions noircies 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.

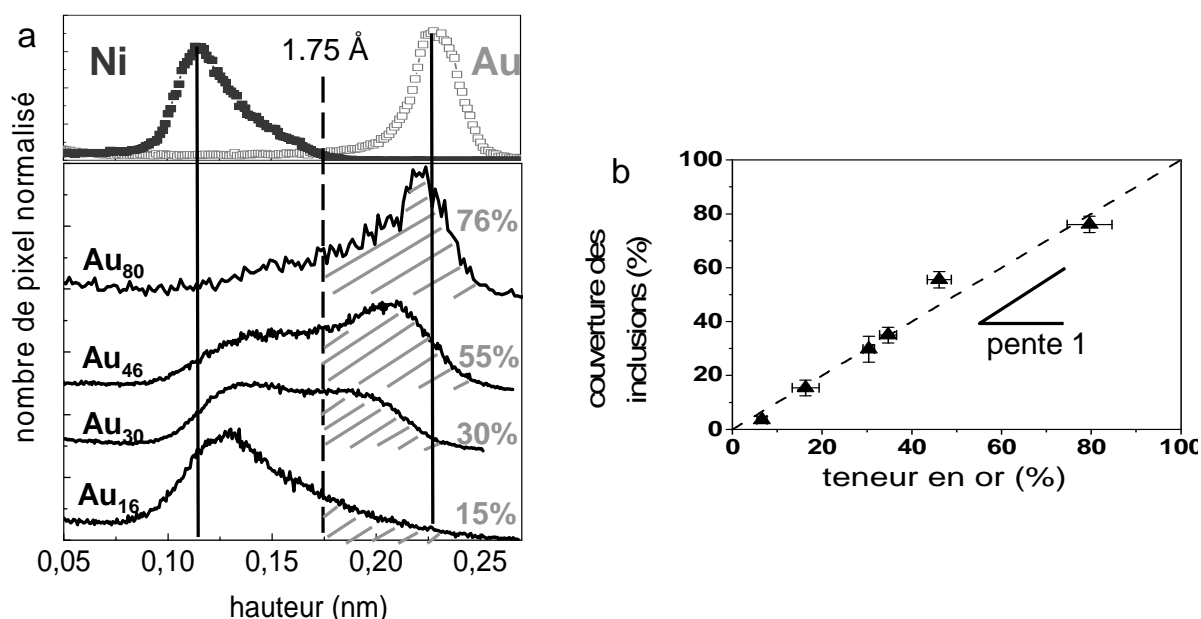


Figure 4. (a) histogramme des hauteurs pour les alliages AuNi présentés Figure 3. Les pourcentages indiqués représentent le recouvrement des régions hautes relatif à la surface occupée par les couches d'alliage. (b) recouvrement relatif des régions hautes en fonction de la composition des alliages déduite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

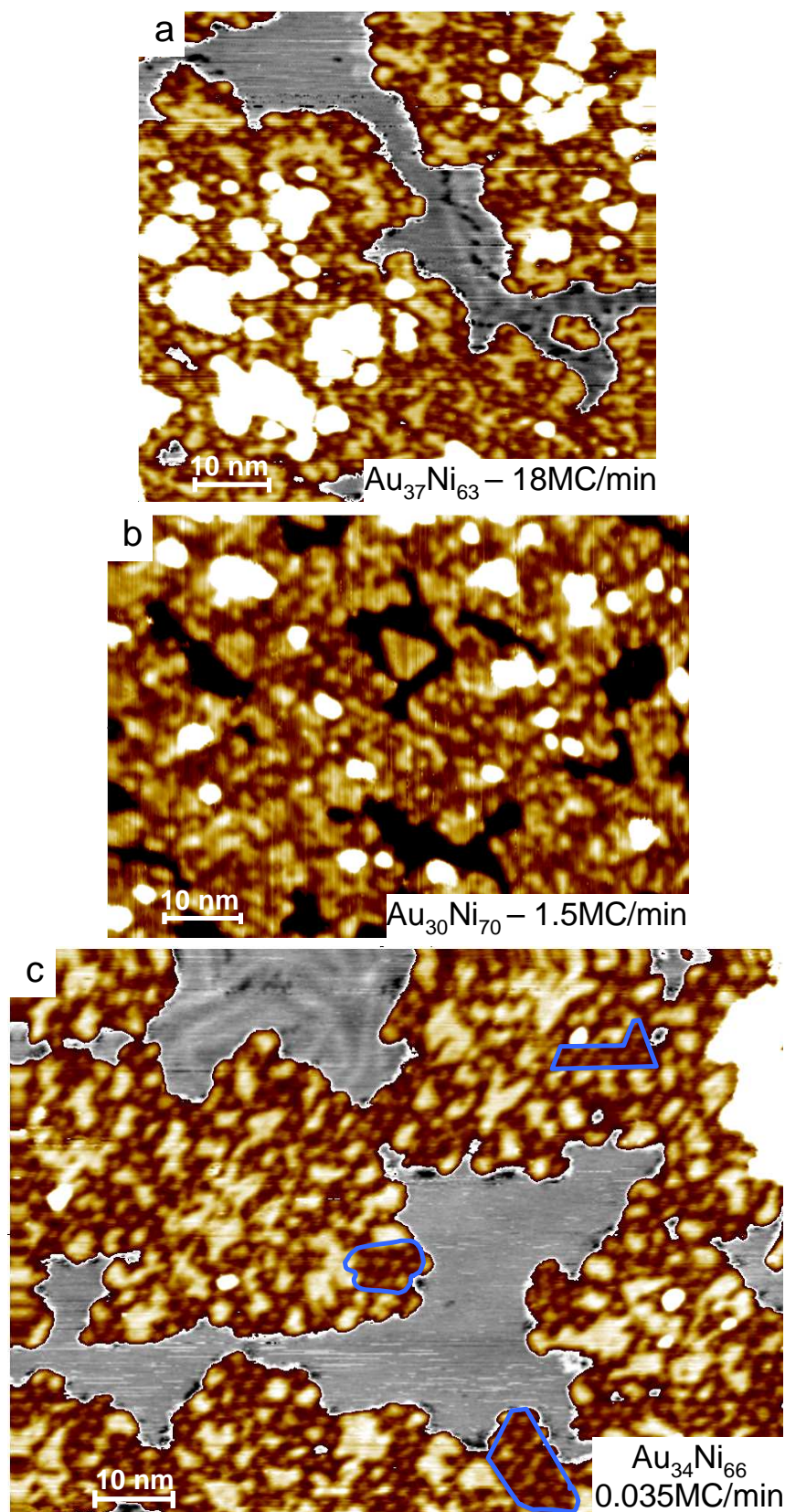


Figure 5. Images STM in situ montrant la morphologie de monocouches d'alliages Au<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> avec  $30 < x < 40$  pour différentes vitesses de dépôts. (a) image (67x63) nm<sup>2</sup> d'une couche alliage Au<sub>37</sub>Ni<sub>63</sub> déposée avec une vitesse de 18 MC/min (b) image (75x54) nm<sup>2</sup> d'un alliage Au<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> déposé avec une vitesse 1.5 MC/min. (d) image (100x72) nm<sup>2</sup> d'une couche d'alliage Au<sub>34</sub>Ni<sub>66</sub> 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 ~0.7 Å.

- 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 Au<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> 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 Å permet de retrouver la composition de l'alliage déduite après dissolution sélective.

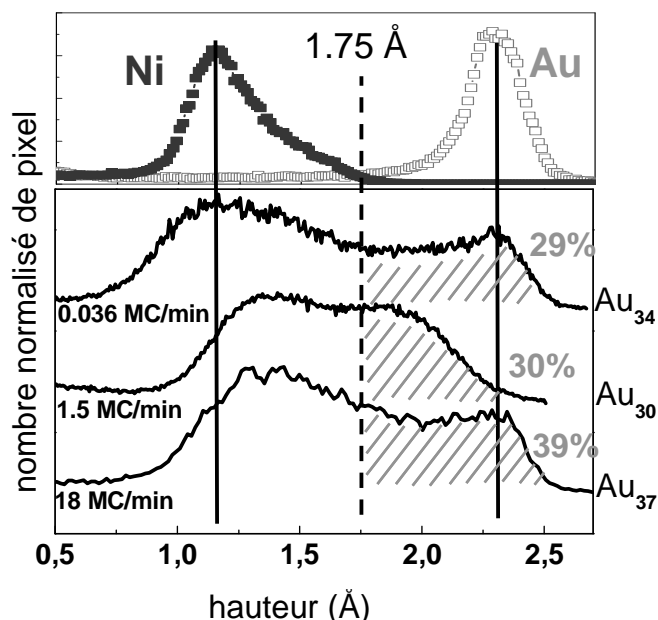


Figure 6. Histogrammes des hauteurs pour les trois couches d'alliages présentées Figure 5.

\* 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.

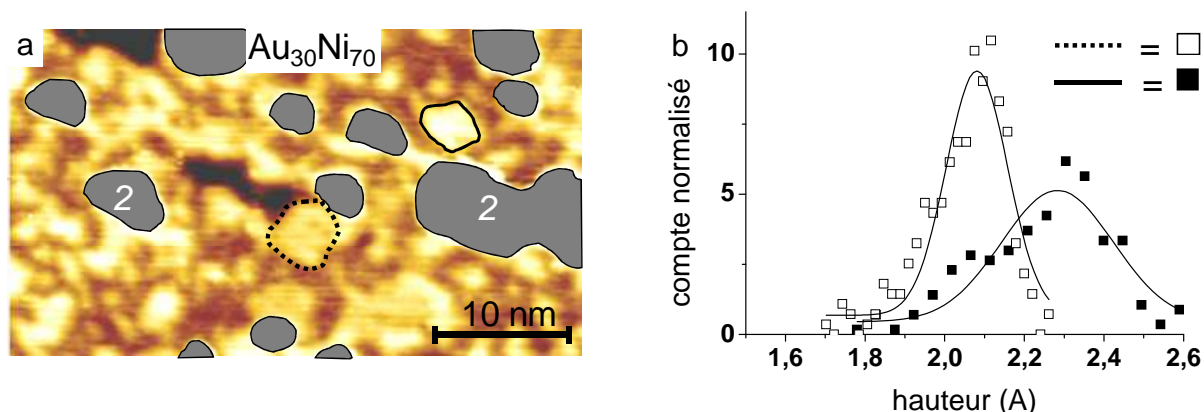


Figure 7. (a) image STM (64x42) nm<sup>2</sup> d'un alliage Au<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>. Les régions grisées masquent les germes de la seconde couche. Les histogrammes des hauteurs des deux régions entourées sont montrés en **b**.

*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 ∈ {Ag, Au, 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.

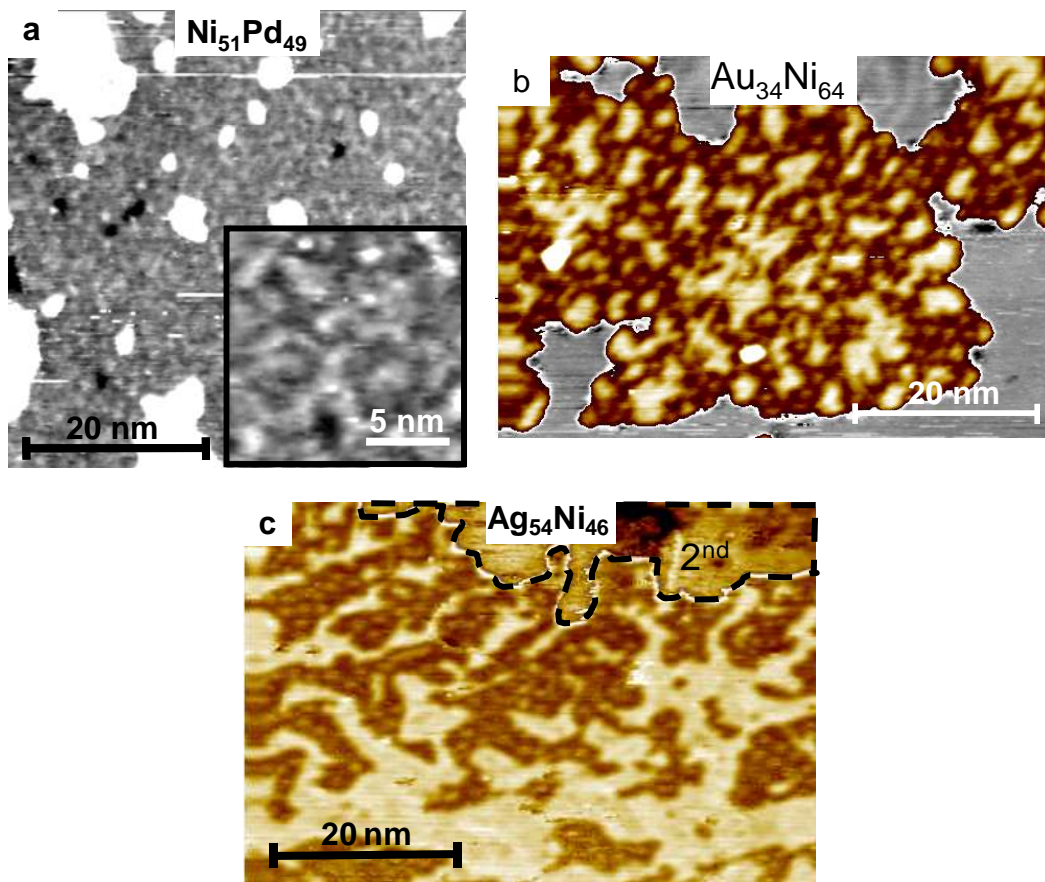


Figure 8. Images STM de couches B-Ni/Au(111) avec une teneur en Ni voisine de 50%. B = Pd (a), d'après [5], Au (b) et Ag (c). La vitesse de dépôt est 0.5 – 1.5 MC/min sauf pour l'alliage AuNi où la vitesse est 0.035 MC/min. (a) (52x52) nm<sup>2</sup> (b) (43x62) nm<sup>2</sup> (c) (43x64) nm<sup>2</sup>.

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.

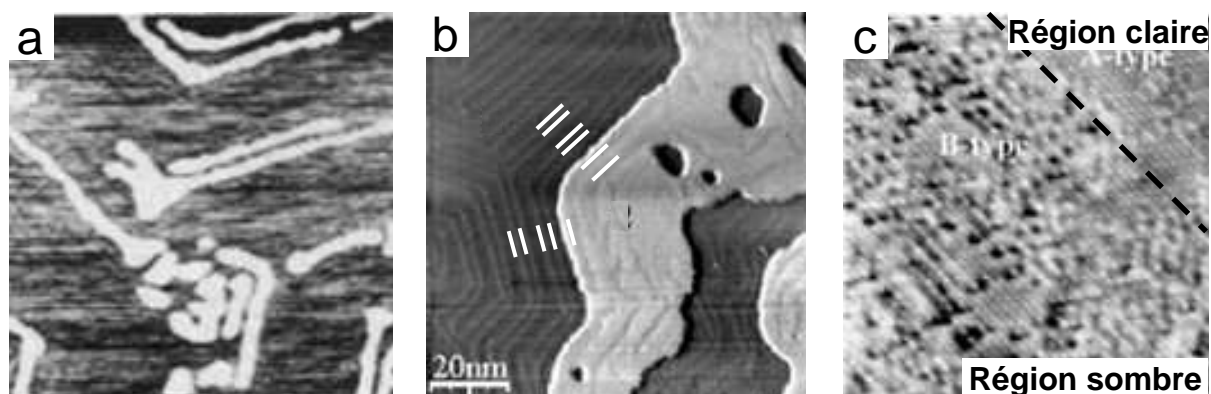


Figure 1. Morphologie de dépôts sous monocouche d'argent déposé sur Au(111) sous ultravide. (a) image STM ( $115 \times 115$ ) nm<sup>2</sup> issue de [1]. (b) et (c) images STM issue de [2]. (b) ( $100 \times 100$ ) nm<sup>2</sup>. (c) ( $12 \times 12$ ) nm<sup>2</sup> montrant la microstructure à l'échelle 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.

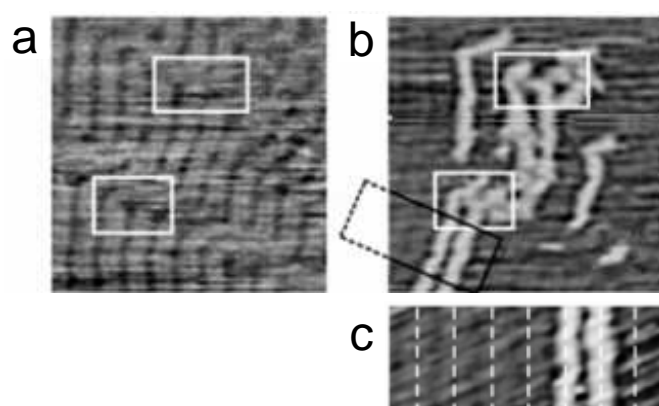


Figure 2. Croissance électrochimique d'aiguilles bicouche d'argent sur Au(111) adapté de [3]. image STM *in situ* ( $70 \times 70$ ) nm<sup>2</sup> d'une même région avant (a) et après (b) dépôt d'argent à  $-0.6V_{MSE}$ . Les cadres blancs indiquent dans les deux cas la même zone. (c) agrandissement 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).

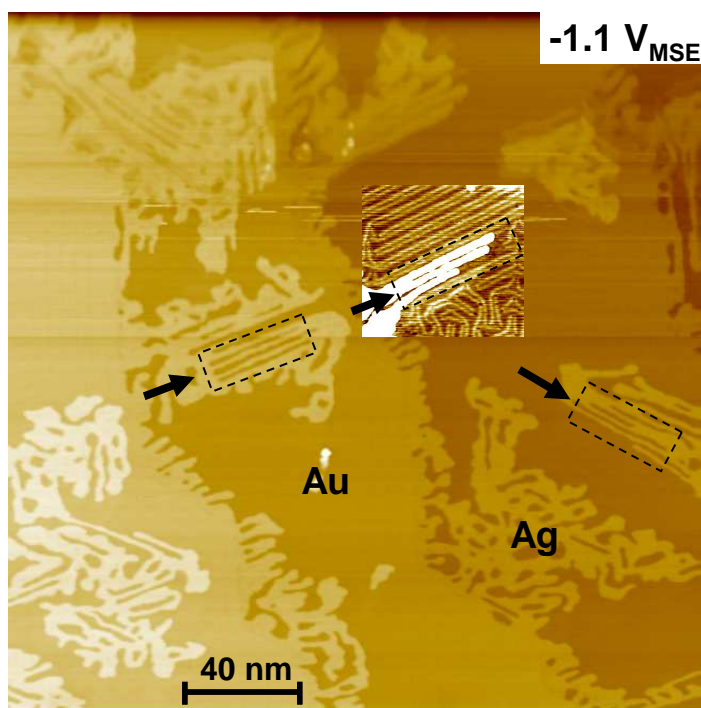


Figure 3. Dépôt électrochimique d'argent sur la surface reconstruite de  $\text{Au}(111)$ . Image STM ( $242 \times 242$ )  $\text{nm}^2$  du dépôt. Les couples flèches-cadres montrent des exemples d'aiguilles. La modification du contraste sur le groupe d'aiguilles au milieu à été réalisé à l'aide d'une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