

dépôt de métaux nobles sur Ni/Au(111)

3.1 Introduction	47
3.2 Dépôt Ag sur Ni/Au _{Pd} (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 _{Pd} (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 _{Pd} (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 _{Pd} (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 $B \in \{Ag, Au, Pd\}$ 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 (~ 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_{Pd} (voir chapitre 2)

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

3.2 Dépôt Ag sur Ni/Au_{Pd}(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_{Pd}(111). Le flux d'adatoms d'argent sur la surface est 0.06 MC/min correspondant au flux diffusif d'une solution 5 μ M en AgNO₃. 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).

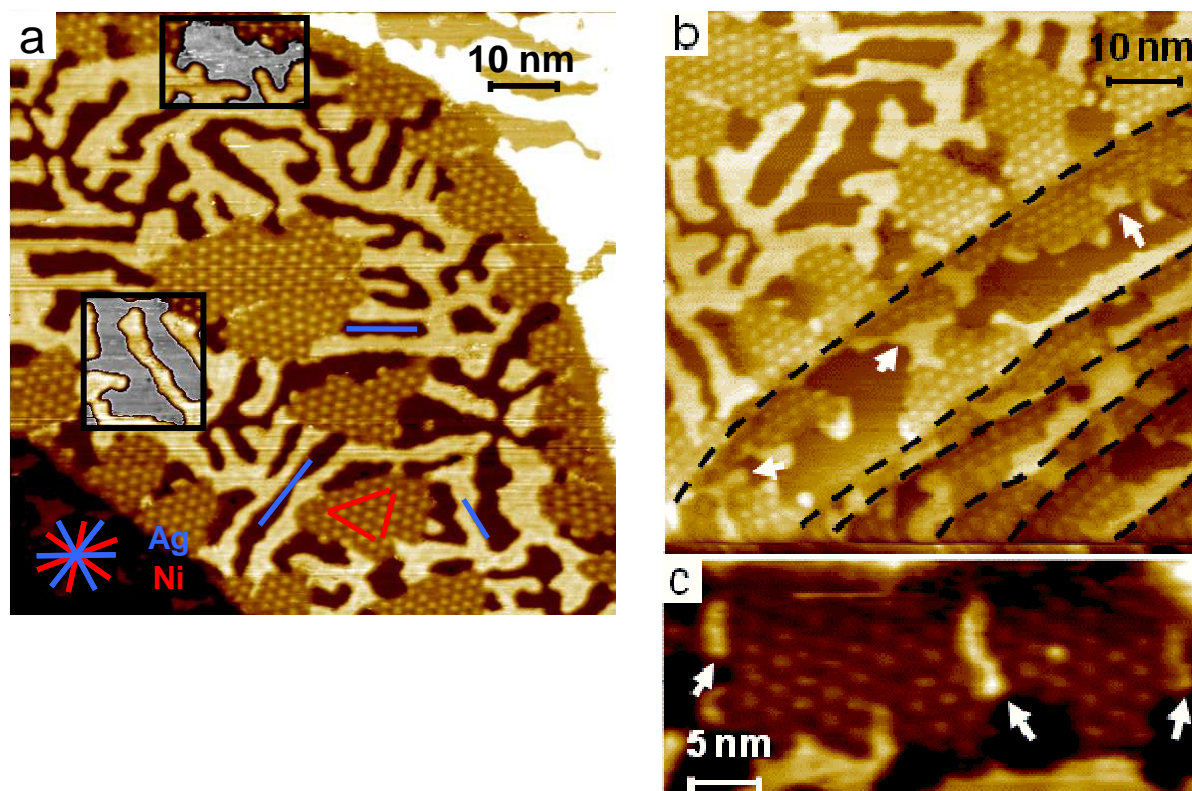


Figure 1. (a) image STM (94×94) nm² du dépôt de Ag/Ni. Les traits bleus indiquent l'orientation typique des doigts d'argent, et les traits rouges l'orientation des rangées denses du moiré. Le gris sur l'image correspond à des régions du dépôt où nous avons utilisé deux échelles de couleurs pour les hauteurs : le gris pour le substrat, et le marron pour l'argent et le nickel. (b) image STM (75×75) nm². Les positions des marches du substrat sont indiquées par des lignes pointillées noires. (c) image STM (40×17.5) nm². 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_{Pd}(111) resté nu est plan et conserve donc sa structure atomique (1×1). Nous avons vu dans le chapitre 2 que la surface Au_{Pd}(111) restait (1×1) après le dépôt de Ni. Le dépôt d'argent n'induit donc pas non plus de reconstruction de la surface Au_{Pd}(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 \AA par rapport au substrat et celle des zones claires est 2.6 \AA (comparer les coupes Figure 2a,b). Les régions sombres représentent ici $\sim 40\%$ du dépôt Ag.

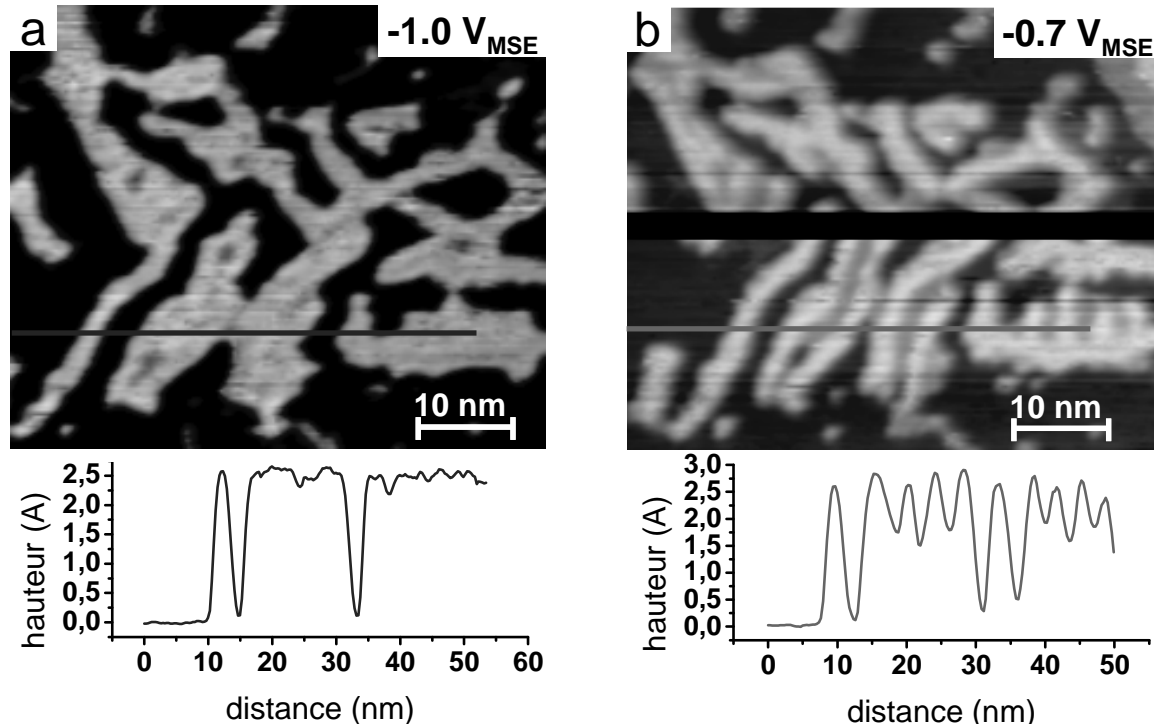


Figure 2. Evolution de la morphologie de Ag/Au(111)-(1x1) en fonction du potentiel. (a)(b) images STM ($55 \times 44 \text{ nm}^2$) montrant la même région du dépôt à deux potentiels différents. Les profils de hauteurs ont été réalisés suivant les traits violet et vert.

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).

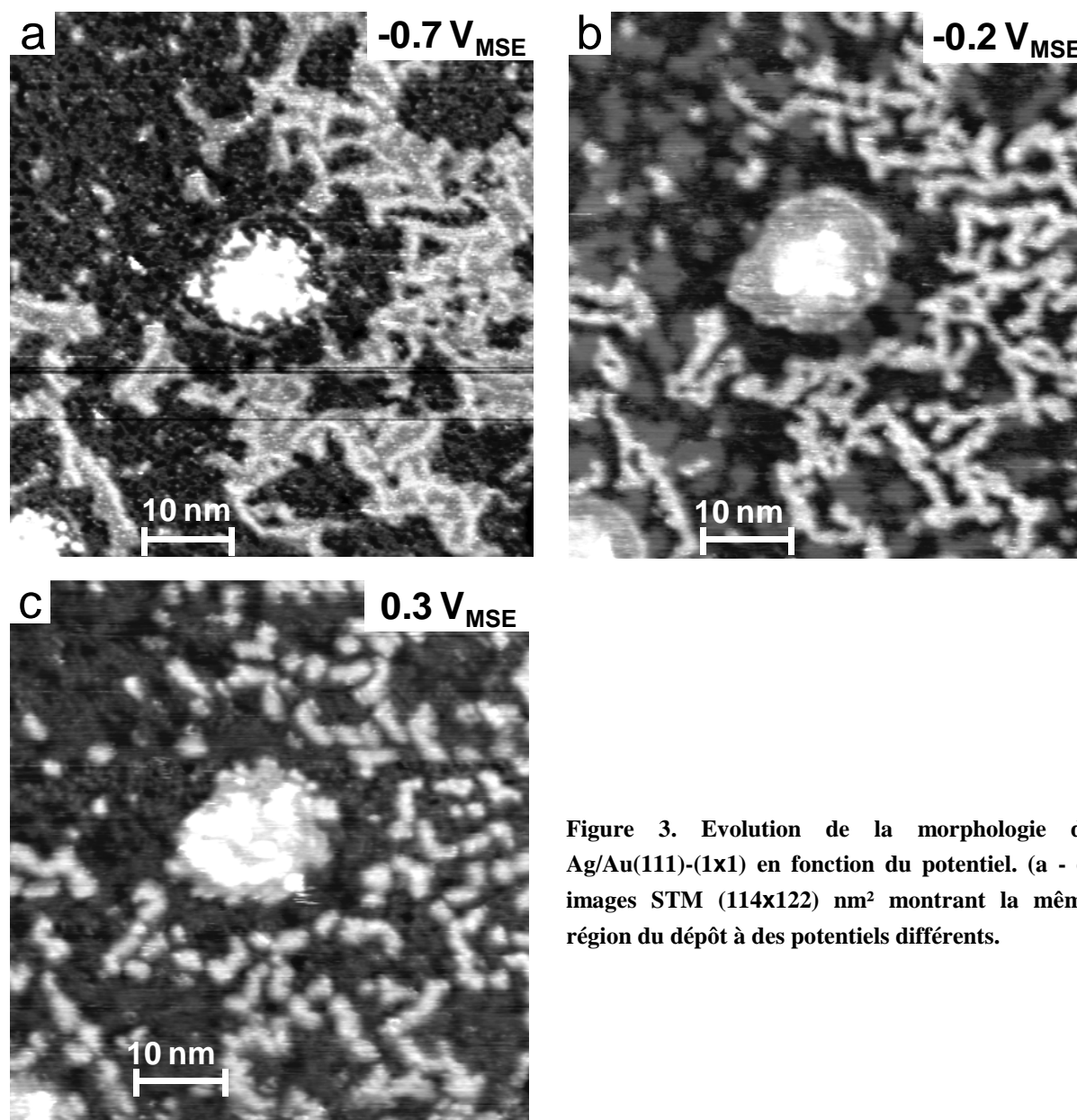


Figure 3. Evolution de la morphologie de Ag/Au(111)-(1x1) en fonction du potentiel. (a - c) images STM (114×122) nm² montrant la même région du dépôt à des potentiels différents.

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_{Pd}(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.

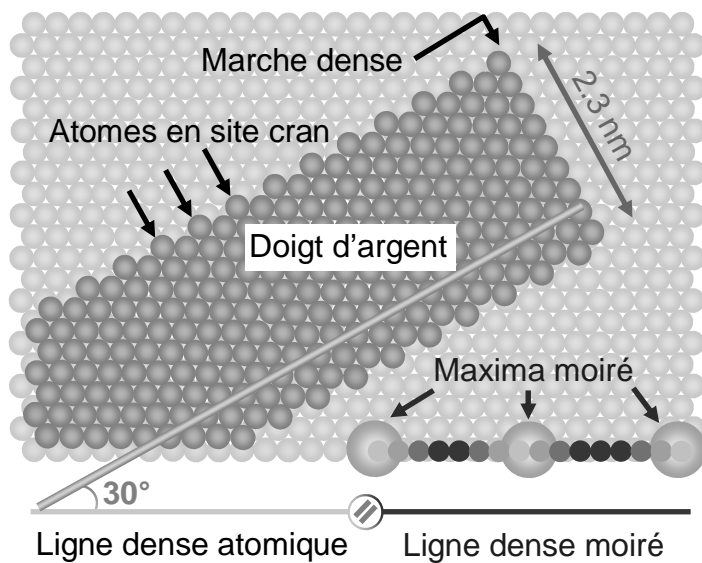


Figure 4. Microstructure modèle pour un doigt orienté à 30° des directions atomiques denses du substrat.

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_{Pd}(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 ₂ PdCl ₄ 10μM, 0V _{MSE}	20s	
2. dépôt de nickel NiSO ₄ 62.5μM, -1.24V _{MSE}	40s θ _{Ni} = 0.4MC	20s θ _{Ni} = 0.23MC
3. dépôt de palladium K ₂ PdCl ₄ 8.7μM, -1.24V _{MSE}	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_{Ni} = 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.

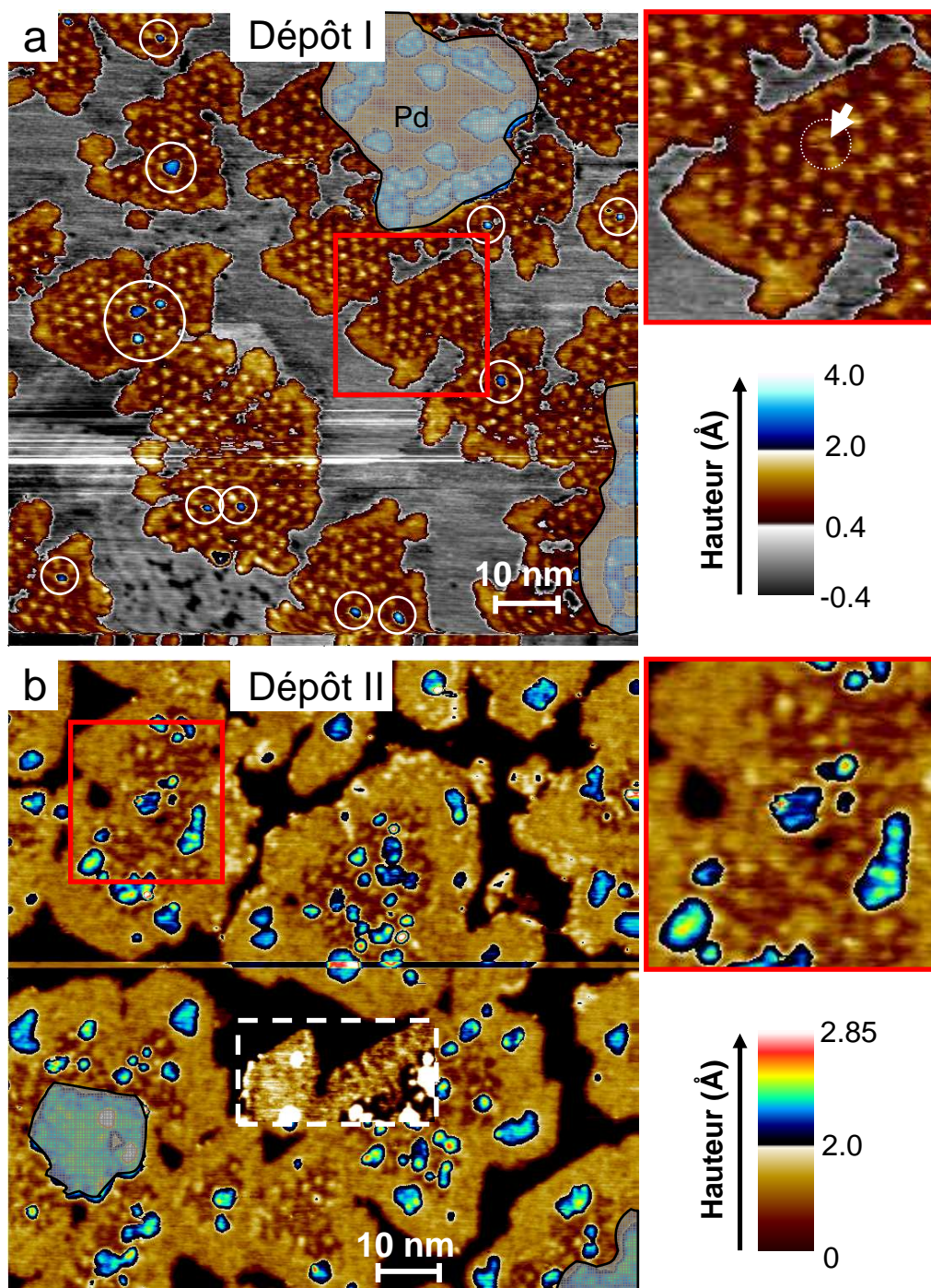


Figure 5. (a) image STM in situ (100×100) nm² du dépôt I. (b) image STM in situ (100×100) nm² du dépôt II. Le cadre blanc pointillé dans **b** délimite une région où le contraste a été augmenté. Les images dans la colonne de droite sont des agrandissements des régions dans les cadres rouges de la colonne de gauche. Les régions grisées cachent les zones couvertes par le palladium déposé lors de l'étape 1.

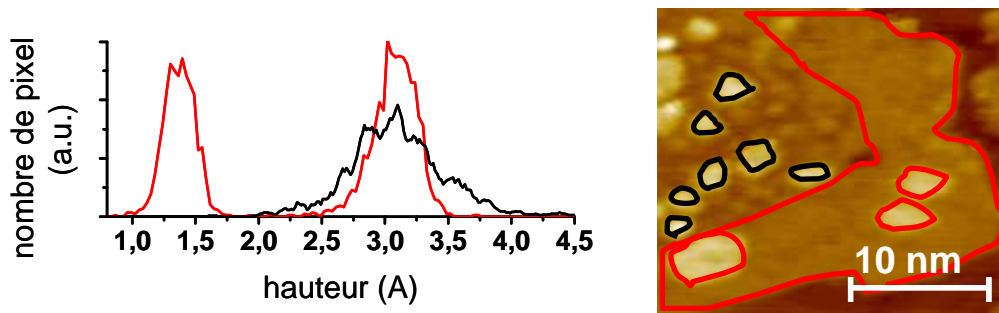


Figure 6. Courbe noire : Histogramme des hauteurs des îlots biatomiques situés sur le nickel (dépôt II); Courbe rouge : Histogramme des hauteurs des bandes de palladium et des îlots biatomiques situés dessus. L'origine des abscisses est la surface Au(111). L'image de droite montre un exemple des régions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

Pour déterminer la quantité totale de palladium déposé (θ_{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).

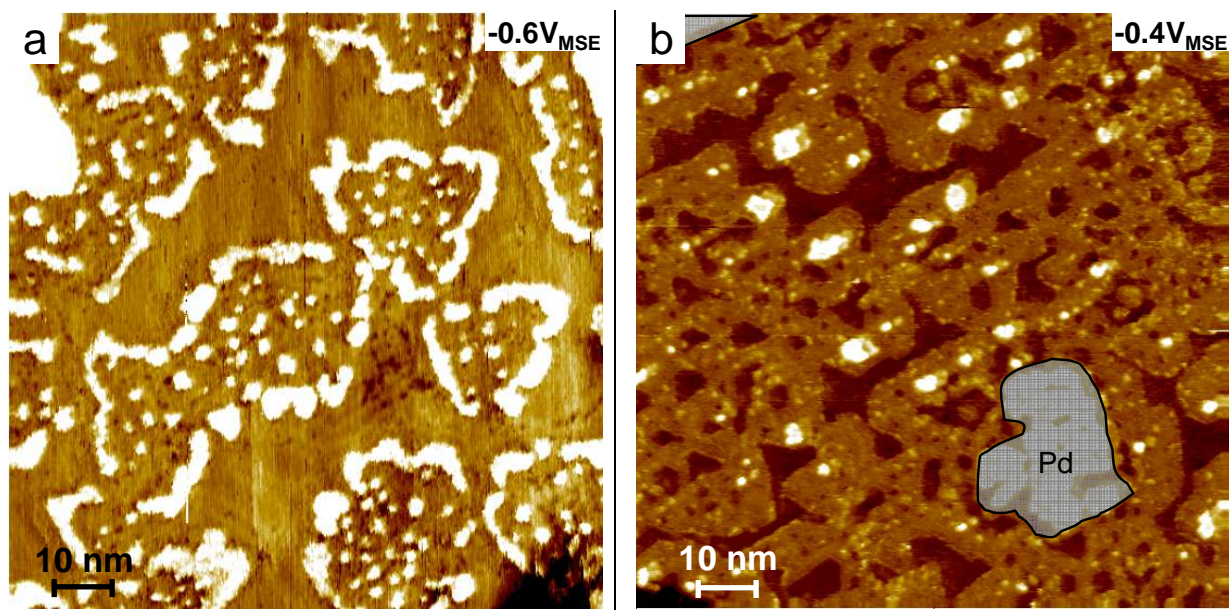


Figure 7. Images STM (100×100) nm² des dépôts I (a) et II (b) après dissolution sélective du nickel. L'image de la dissolution du dépôt I a été enregistrée dans la même région que l'image de la Figure 5a.

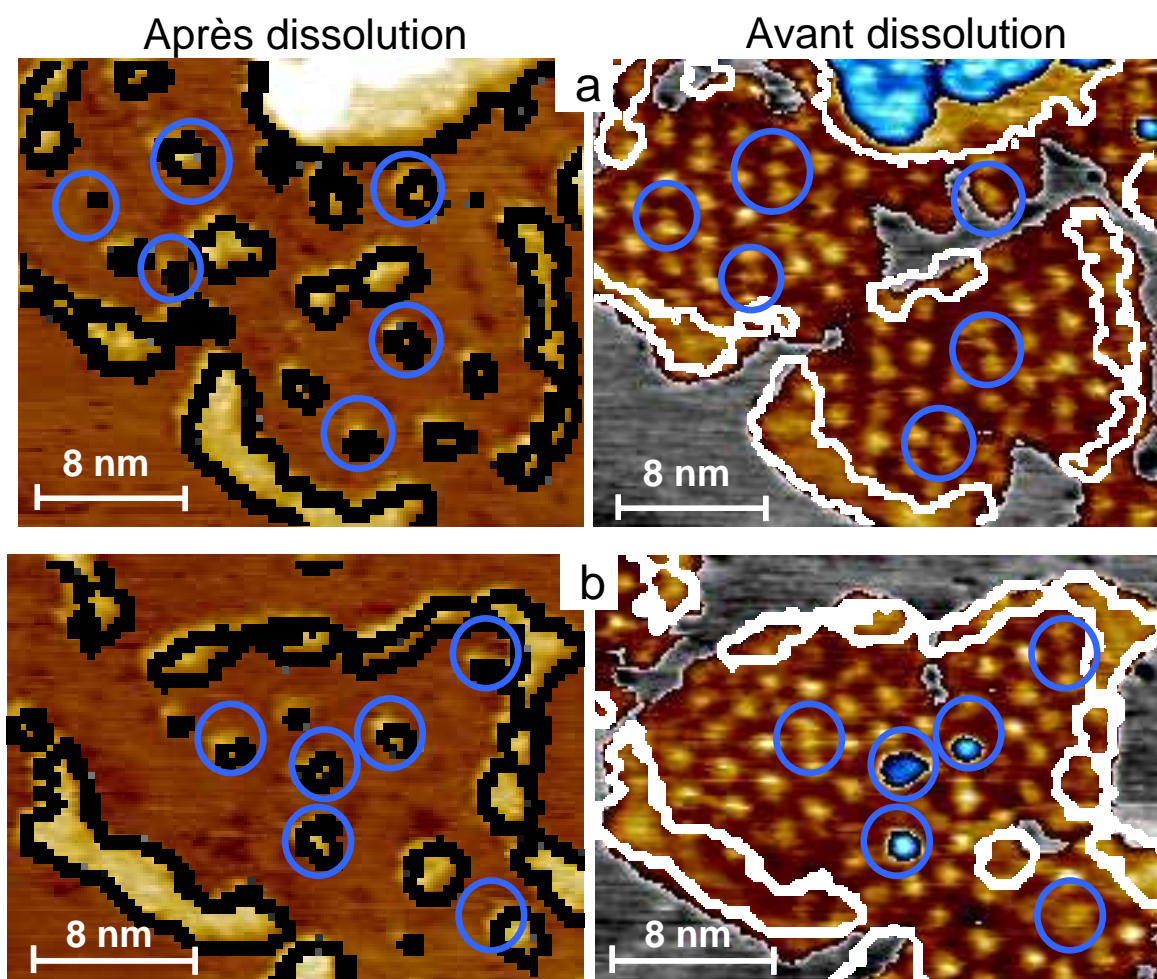


Figure 8. Corrélation de la position des îlots de palladium après dissolution sélective du nickel avec la corrugation de la couche avant dissolution. (a) image STM (30×24) nm² (b) image STM (30×22) nm²

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.

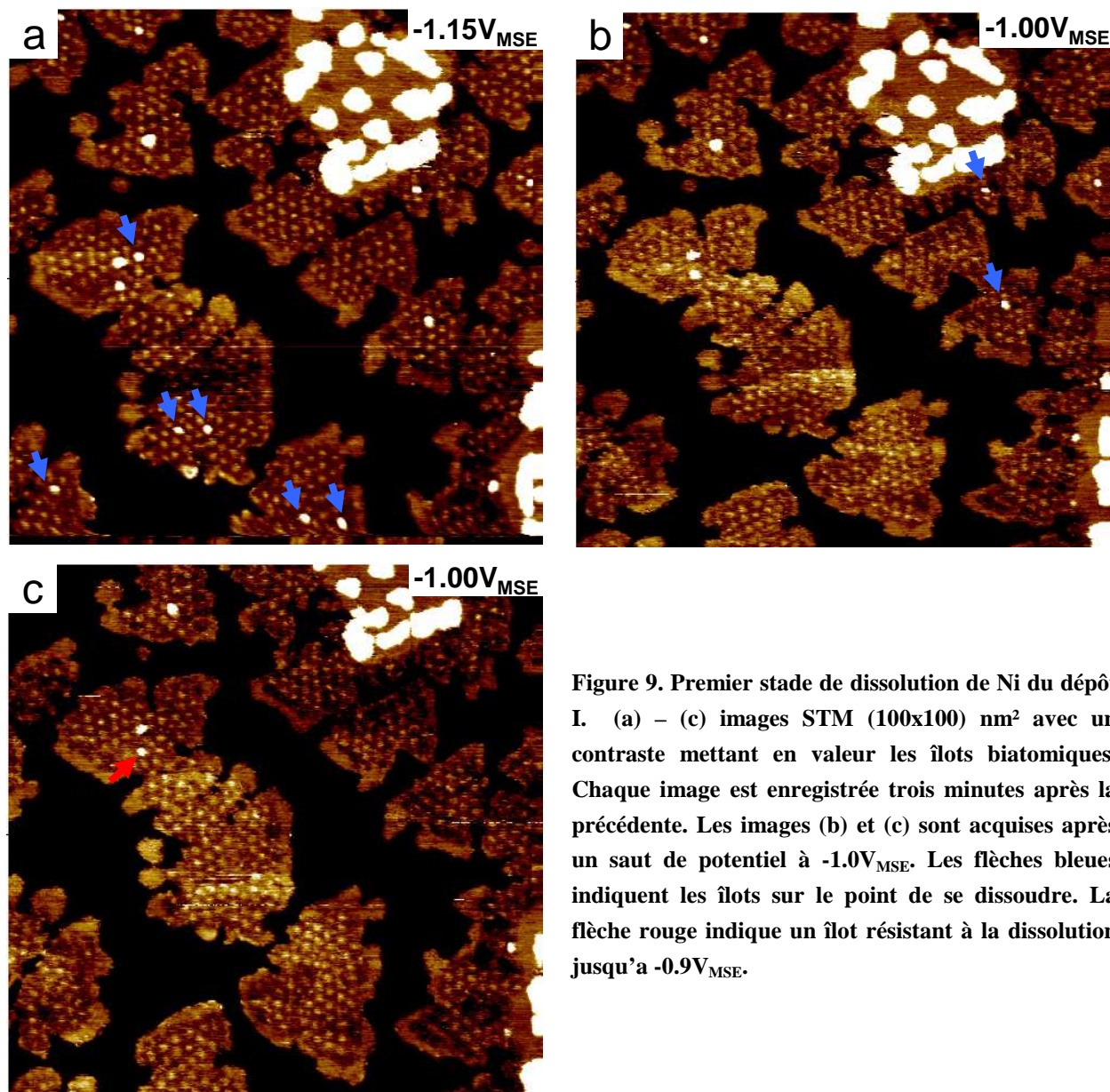


Figure 9. Premier stade de dissolution de Ni du dépôt I. (a) – (c) images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) avec un contraste mettant en valeur les îlots biatomiques. Chaque image est enregistrée trois minutes après la précédente. Les images (b) et (c) sont acquises après un saut de potentiel à $-1.0 \text{ V}_{\text{MSE}}$. 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 \AA) est seulement 0.2 \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.

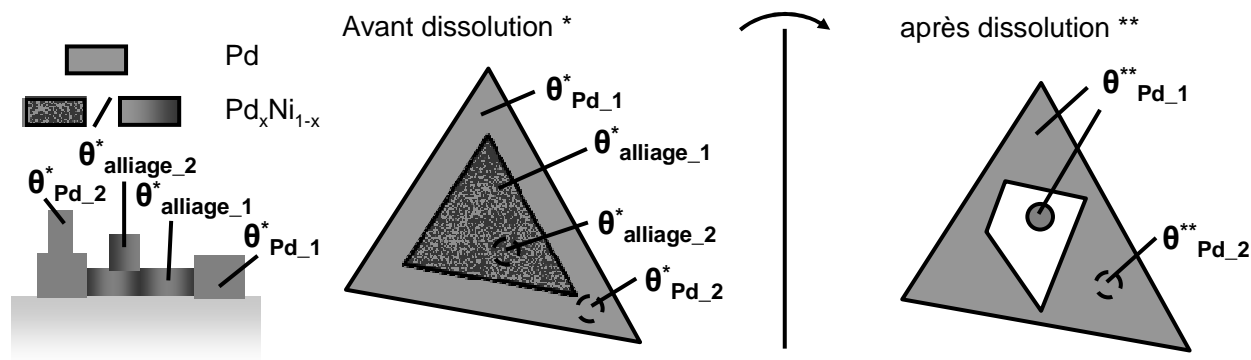


Figure 10. Dénomination des différentes régions des couches.

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

Tableau 3. Taux de couverture des différentes régions distinguées.

Pour calculer la stœchiométrie des îlots monocouches Pd_xNi_{1-x}, 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 Pd₁₂Ni₈₈. La même méthode pour le dépôt II donne Pd₇₈Ni₂₂.

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_{MSE}, 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.

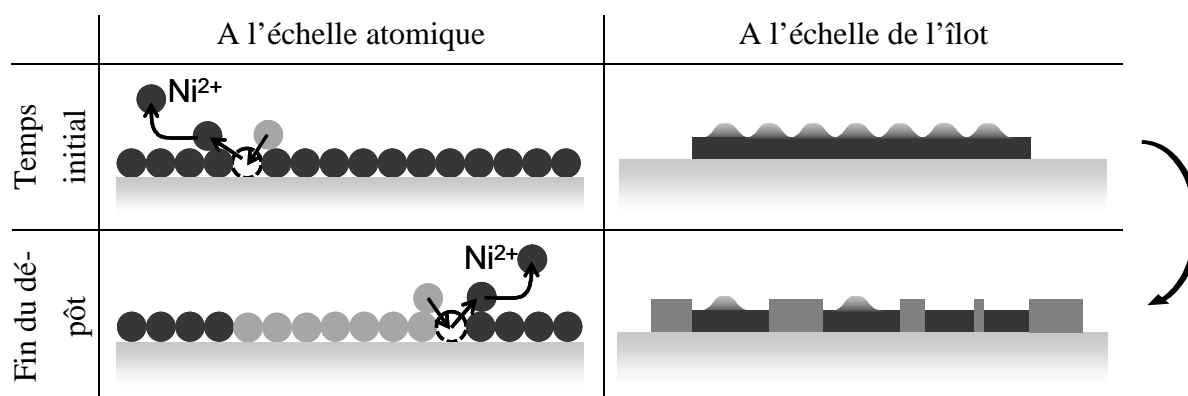


Figure 11. Modification de la microstructure d'une couche de Ni/Au_{Pd}(111) par un dépôt de palladium.

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_{Pd}(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 μ M, 0 V_{MSE} ,	20s	
2. dépôt de nickel	NiSO ₄ 62.5 μ M, $-1.24V_{MSE}$ 20s $\theta_{Ni} \sim 0.4$	NiSO ₄ 125 μ M, $-1.15V_{MSE}$, 250s $\theta_{Ni} \sim 1$
3. dépôt d'or	$-1.24V_{MSE}$	
	HAuCl ₄ 17.5 μ M, 650s (0.05 MC/min)	HAuCl ₄ 2.5 μ M, 174 + 359 + 317 + 326s (~0.01MC/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).

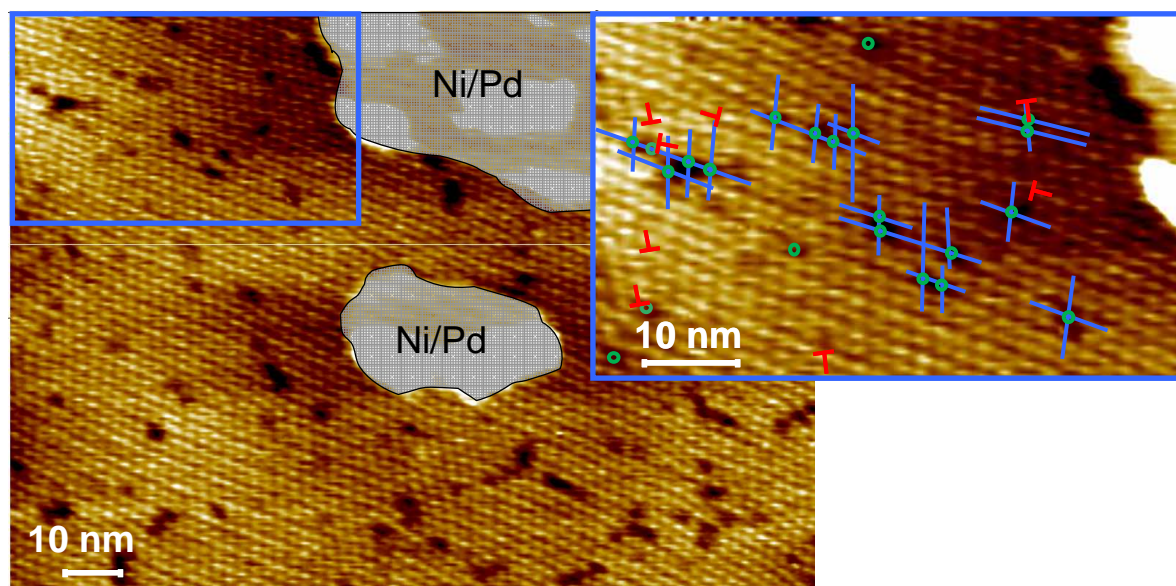


Figure 12. Image STM (138×100) nm² de la couche de nickel du dépôt II avant le dépôt d'or. Les cercles verts notent la position des trous par rapport au motif moiré. Les formes en « T » localisent les dislocations coins du moiré. Noter l'absence d'îlots Ni seconde couche.

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 Å étant très supérieure à la hauteur moyenne du nickel sur Au(111) (~1.3 Å), 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 Å et 4.7 Å pour le dépôt I. Cette gamme de valeurs est à comparer à la hauteur d'une bicouche d'or (4.6 Å) et à la hauteur d'une couche d'or sur une couche de Ni qui varie 4.2 Å et 4.8 Å suivant le site d'adsorption des atomes de Ni et si on néglige les effets électroniques.

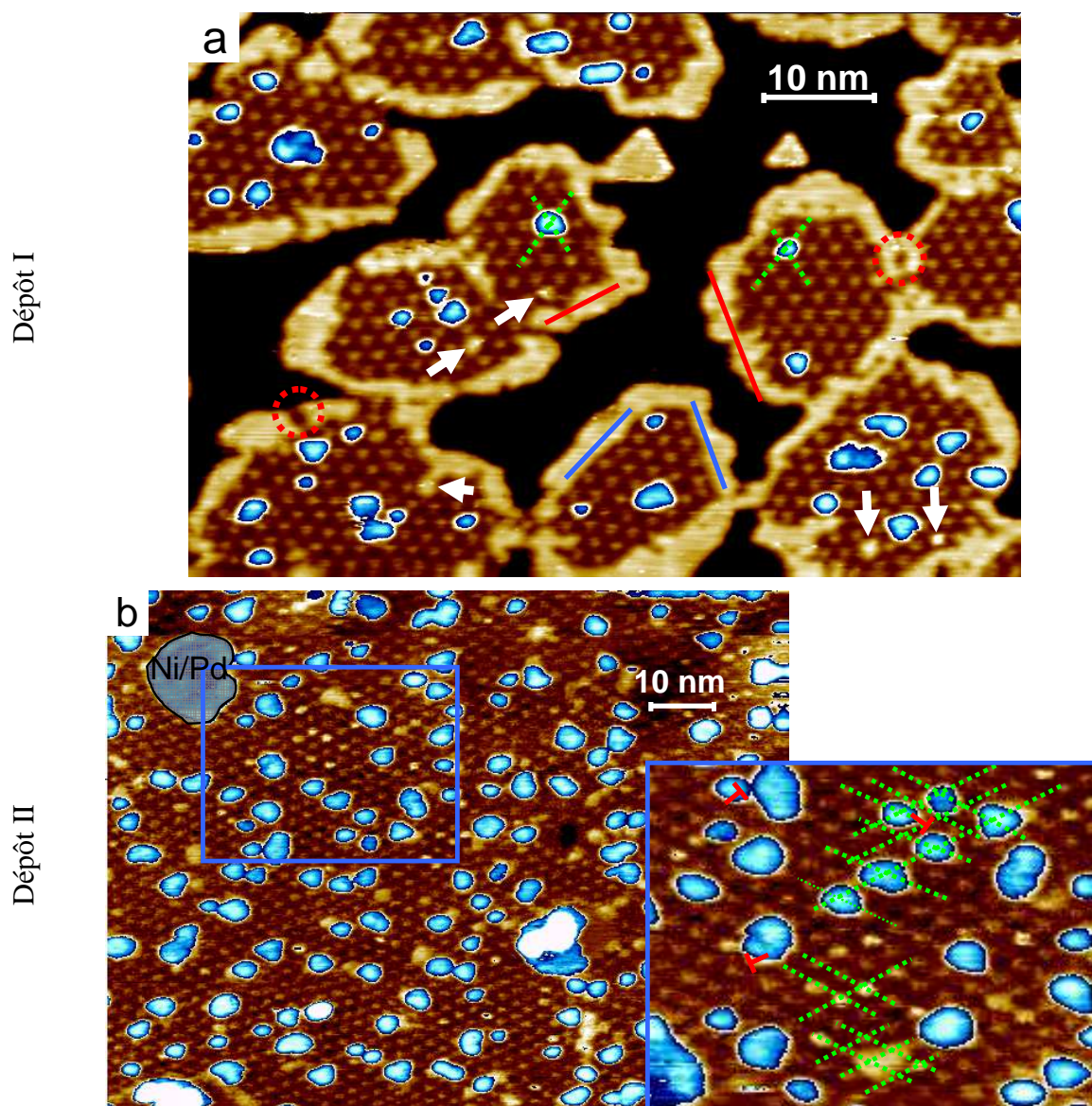


Figure 13. (a) image STM in situ (78x54) nm² du dépôt I. Les flèches blanches localisent certaines inclusions d'or nanométriques dans le nickel. (b) image STM (100x76) nm² du dépôt II après avoir complété le dernier cycle de dépôt d'or. Les « T » indiquent la position de dislocations dans le moiré. Une échelle de couleur bleue a été utilisée pour représenter les îlots seconde couche.

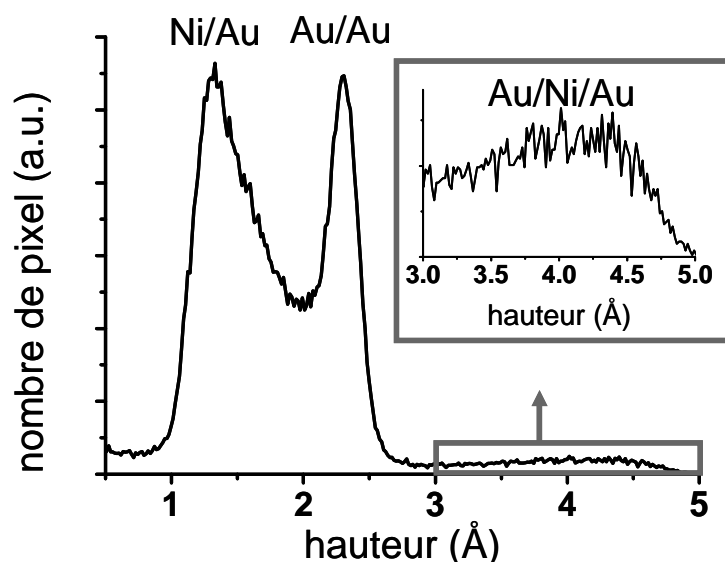


Figure 14. histogramme des hauteurs de la couche Figure 13a.

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 ~ 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%.

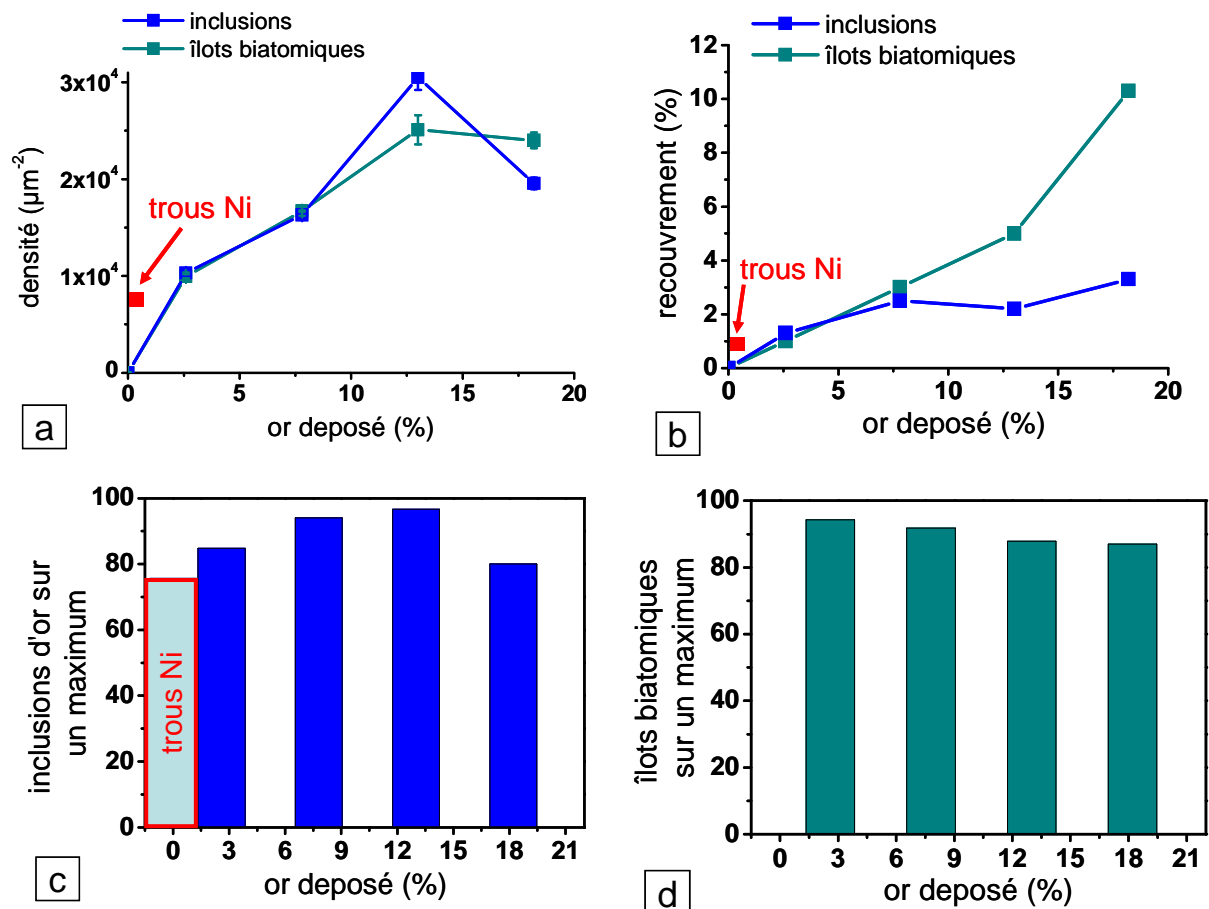


Figure 15. Ensemble de statistiques sur les inclusions et les îlots biatomiques du dépôt II en fonction de la quantité d'or déposée : (a) densité, (b) taux de couverture, (c) inclusions en phase avec le moiré et (d) îlots biatomiques en phase avec le moiré

ii) Dépôt Au sur Ni/Au_{Pd}(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.

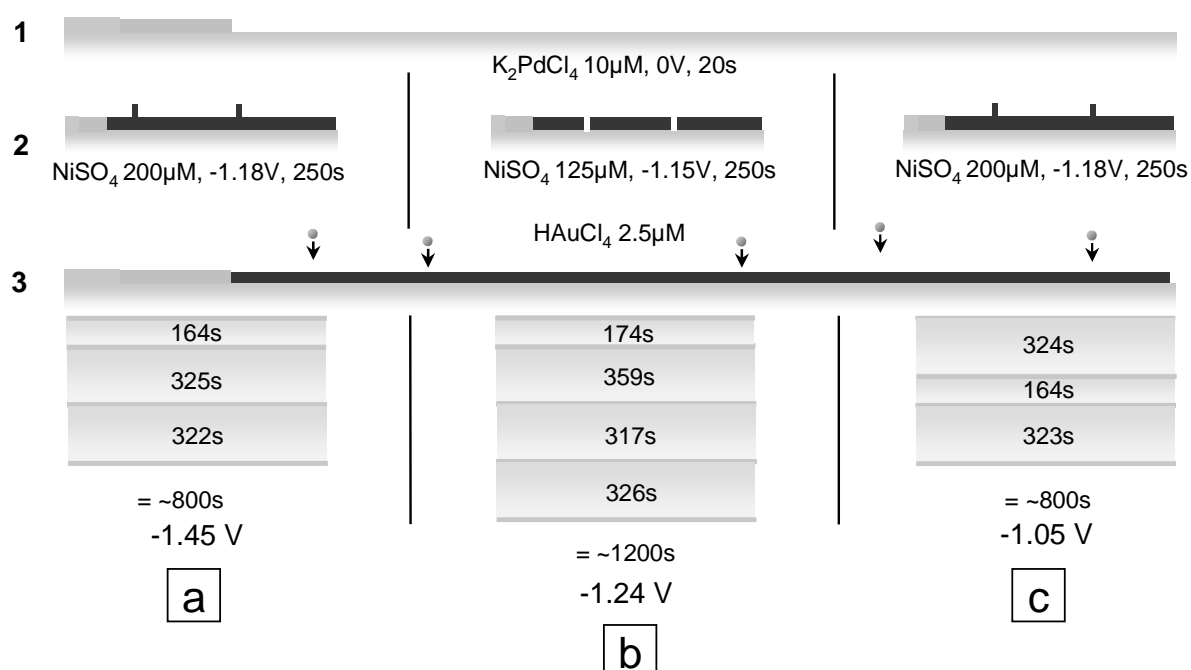


Figure 16. Descriptif des procédures expérimentales pour le dépôt d'or sur une monocouche complète de nickel. Chaque case jaune de la troisième étape (le dépôt d'or) correspond à un cycle {injection de la solution - dépôt - rinçage de la solution - imagerie}. Le temps indiqué dans chaque case est le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

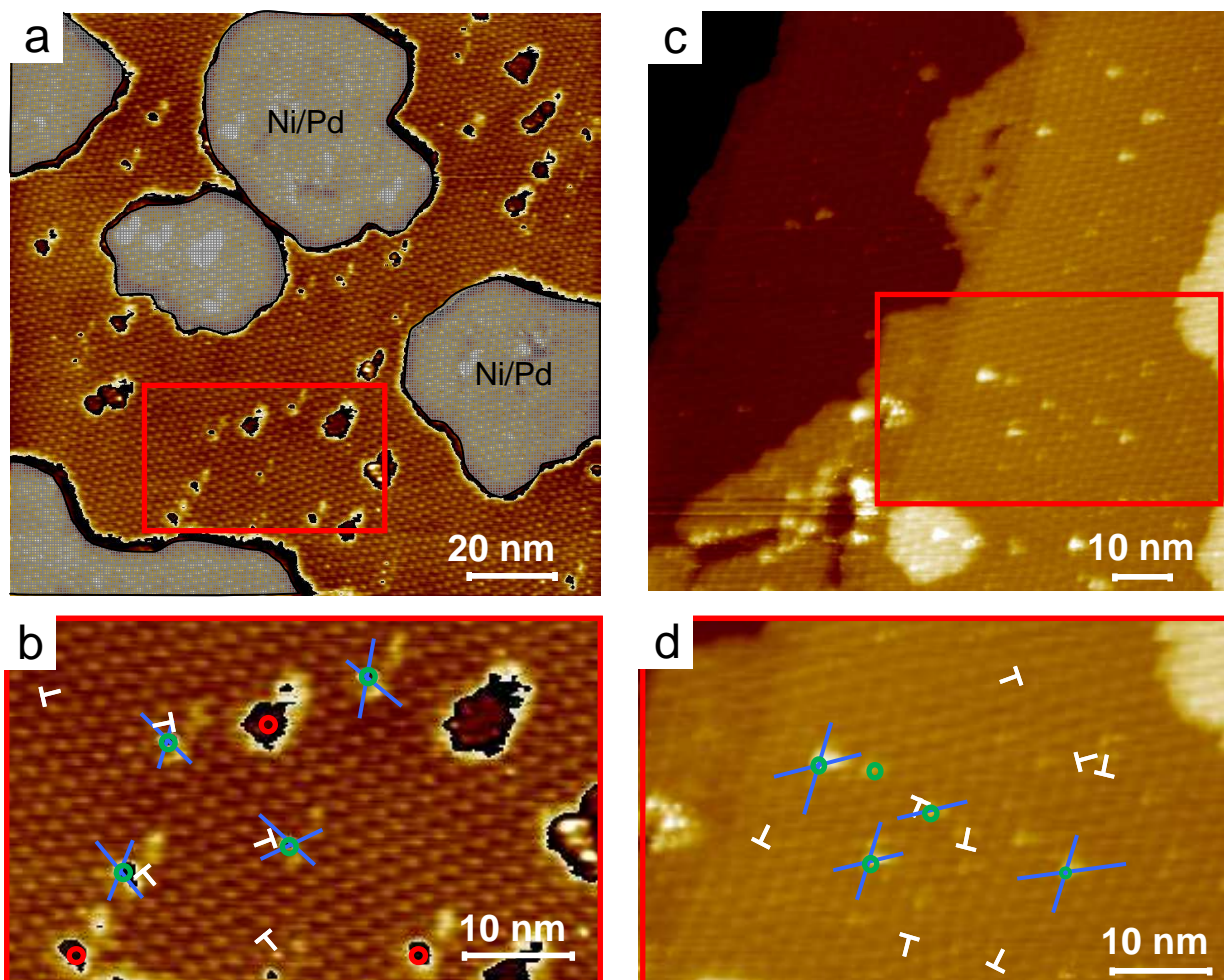


Figure 17. (a) image STM (145x145) nm² de la couche de nickel pour le dépôt d'or à $-1.45V_{MSE}$ (c) image STM (100x100) nm² de la couche de nickel pour le dépôt d'or à $-1.05V_{MSE}$. (b) et (d) sont des agrandissements de **a** et **c** respectivement. Les cercles verts représentent les îlots seconde 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

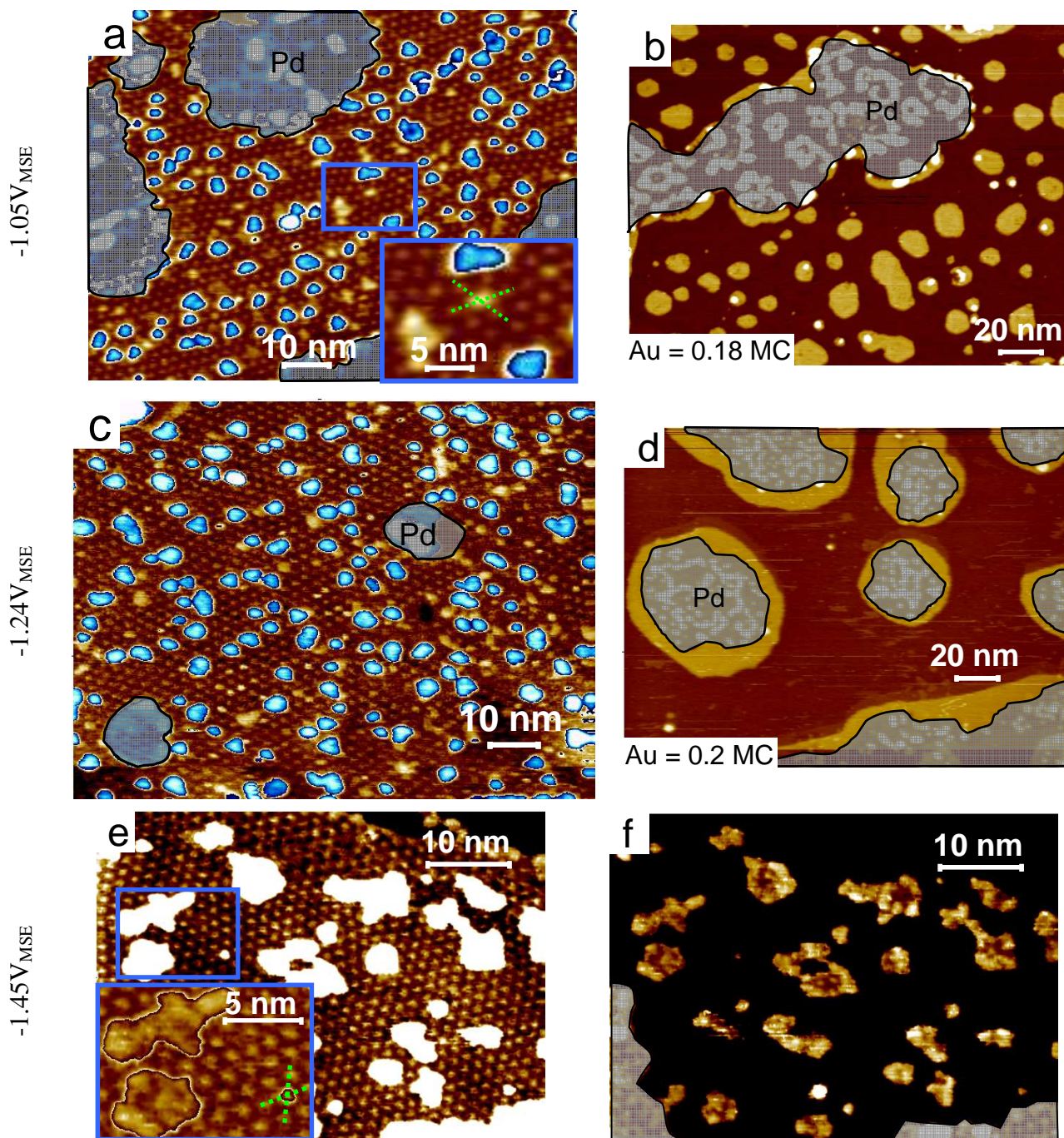


Figure 18. (a), (c) images STM (100×76) nm² montrant le résultat du dépôt d'or sur Ni suivant les routines de dépôt décrites respectivement Figure 16 c et b après le dernier cycle de dépôt d'or. (b)(d) images STM (200×152) nm² montrant la quantité d'or restant sur la surface après dissolution sélective du nickel des dépôts a et c respectivement. (e) image STM (75×55) nm² 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 ~ 1 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.

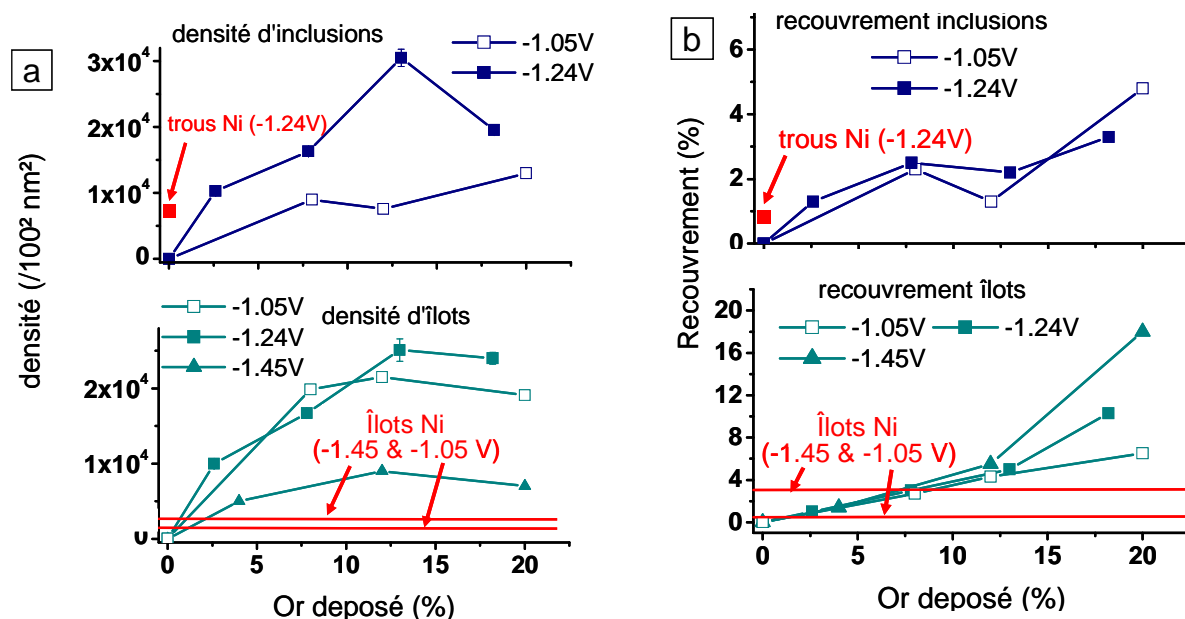


Figure 19. (a) évolution de la densité d'inclusions et d'îlots biatomiques en fonction de la quantité d'or déposée. La quantité d'or déposée est en pourcent d'une monocouche. (b) recouvrement (surface occupée) des îlots biatomiques et des inclusions en fonction de la quantité d'or déposée.

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.

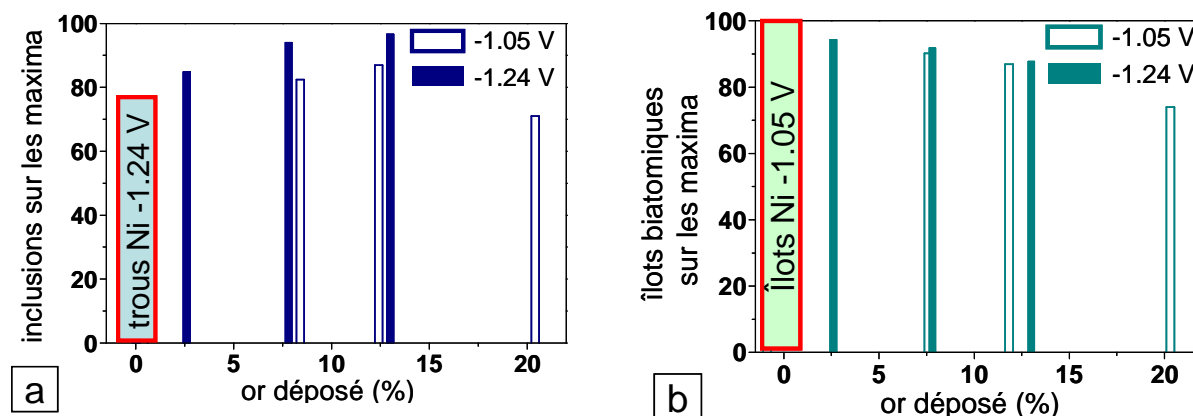


Figure 20. (a) Proportion d'inclusions (a) et d'îlots biatomiques (b) d'or en phase avec le moiré du nickel à $-1.05 V_{MSE}$ et $-1.24 V_{MSE}$.

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.

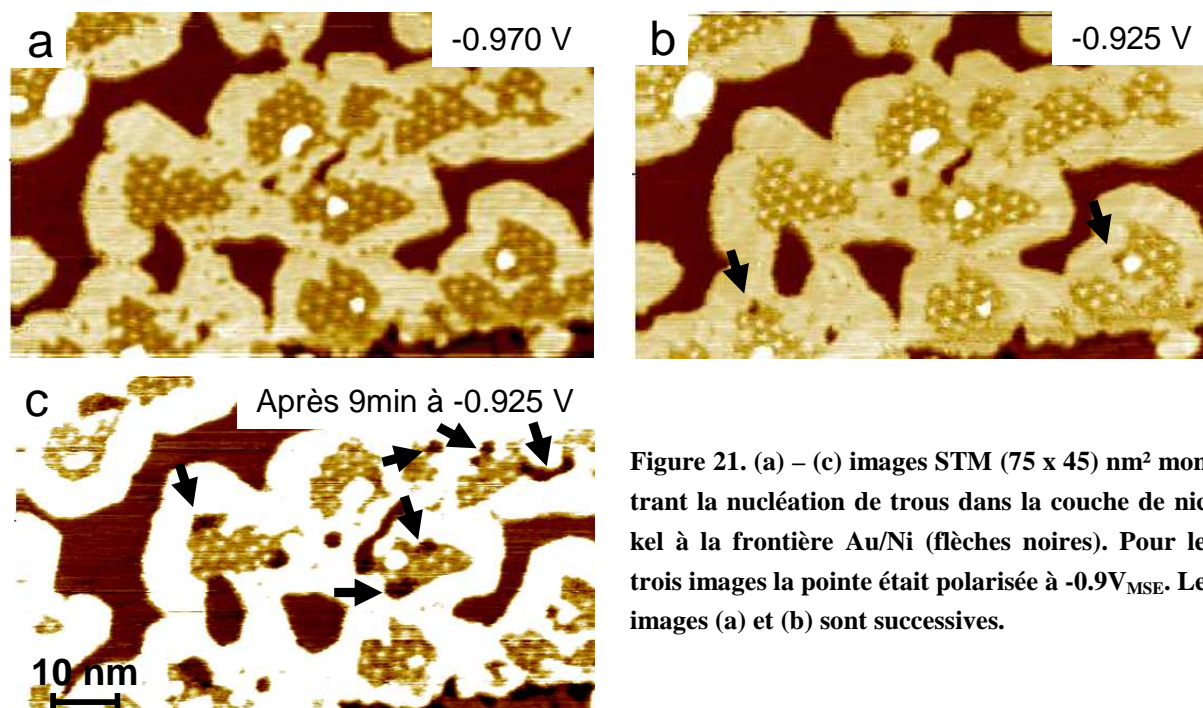


Figure 21. (a) – (c) images STM (75×45 nm²) montrant la nucléation de trous dans la couche de nickel à la frontière Au/Ni (flèches noires). Pour les trois images la pointe était polarisée à $-0.9V_{MSE}$. Les images (a) et (b) sont successives.

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.

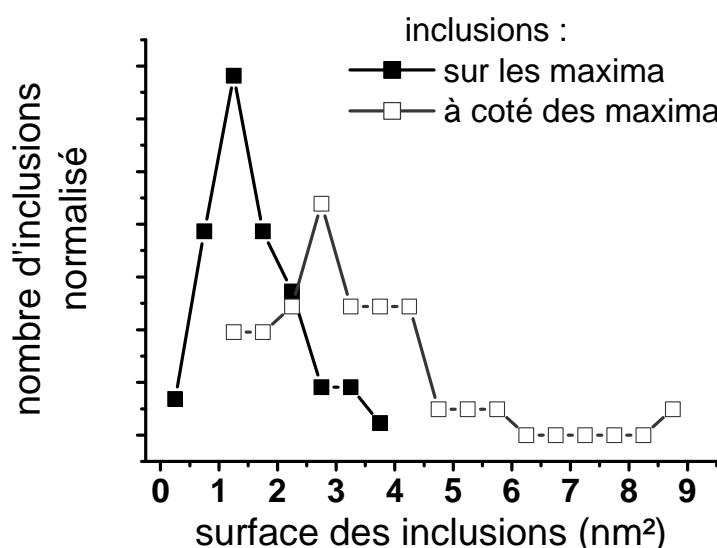


Figure 22. Statistique de l'aire des inclusions en phase (courbe noire) et hors phase (courbe rouge) à $-1.05V_{MSE}$.

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