## Epitaxie Ni/Au(111) revisitée

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

### **2.1 Introduction**

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



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

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



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

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



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

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

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

## 2.2 Dépôt du nickel

### 2.2.1 Résultats

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

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



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

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

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

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



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



### ii) Dépôt de Ni sur PdAu(111))

Pour déposer le nickel sur la surface Au(111) *non reconstruite* on rappelle que l'on décore les bords de marche du substrat Au(111) avec des îlots de palladium tout en limitant le plus possible le taux de couverture du palladium. La procédure a été décrite au chapitre précédent. La solution de palladium est ensuite remplacée par la solution de nickel (125 $\mu$ M de NiSO<sub>4</sub>), en conservant la surface sous contrôle de potentiel. Un saut de potentiel de 0 à -1.24V<sub>MSE</sub> est effectué pour initier le dépôt de nickel. Comme précédemment le dépôt est arrêté en remplaçant la solution par une solution sans nickel.

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

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



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

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

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

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

(ii) La Figure 7a révèle que la structure hexagonale formée par les maxima de la corrugation présente des défauts. Il existe par exemple des dislocations dans le motif du moiré. Une analyse détaillée montre aussi que les rangées denses du moiré n'ont pas une orientation parfaitement déterminée (Figure 7a) mais présentent une distribution d'orientation. L'histogramme<sup>\*</sup> présenté dans la Figure 7b montre que la désorientation des rangées denses du moiré peut atteindre ~25°. Cette désorientation sera exploitée pour obtenir des informations sur la manière dont la maille de nickel se positionne par rapport à la maille du substrat.



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

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





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

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

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

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

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

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> nous verrons en détails la microstructure de ce type de couche dans le prochain chapitre.





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

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



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

#### 2.2.3 Discussion

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

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

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

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

Par conséquent, selon les résultats de Ocko et al, la surface Au(111) est composée de domaines (1 x 1) (taux de couverture  $\theta_{1x1} \sim 0.7$ ) et de domaines (22 x  $\sqrt{3}$ ) ( $\theta_{22x\sqrt{3}} \sim 0.3$ ) lorsque le dépôt I se termine. Cette proportion est probablement modifiée par le dépôt du nickel. Contrairement au dépôt de nickel sur la surface de l'or déjà reconstruite (Figure 1,2) et au dépôt de nickel sur la surface non reconstruite (dépôt II, Figure 6a), il existe une forte densité de dépressions visibles dans le substrat que nous attribuons à de la substitution nickel-or par analogie avec les dépressions observées aux coudes de la reconstruction dans la littérature (voir la section 2.1). La présence d'inclusions de nickel dans le substrat étant liée à la reconstruction et à ses défauts, leur observation sur toute la surface du substrat indique que la reconstruction de la surface était déjà achevée à la fin du dépôt de nickel.

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

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

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

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

Au-parfait/Au(111)-dislocations

Ni/Au(111)-dislocation



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

### iii) Maille unitaire du moiré

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





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

La dispersion de la période du moiré observée dans la Figure 6c pourrait provenir d'une rotation locale de la maille Ni(111). La Figure 7 montre en effet que des directions denses du moiré présentent une distribution angulaire non négligeable (jusque  $\pm 12.5^{\circ}$ ), suggérant que le réseau Ni(111) n'est en réalité pas parfaitement aligné avec le réseau Au(111). En utilisant un modèle de sphères dures (Figure 12a), il est possible de relier la désorientation des rangées denses du moiré (par rapport au réseau Au(111)) avec la rotation du réseau atomique du nickel par rapport à l'or. La Figure 12b indique qu'une rotation de ~1.5° du réseau Ni(111) par rapport à Au(111) induit une rotation de 12.5° des rangées denses du moiré. Pour une telle rotation, la période du moiré reste pratiquement inchangée (Figure 12b) : la diminution de 0.1 nm est nettement plus petite que la largeur de la distribution des périodes (Figure 6c). On en conclut que dans le cas du dépôt II, le réseau Ni(111) est aligné à mieux que  $1.5^{\circ}$  par rapport au réseau Au(111) et que la coexistence de cellules (7 x 7), (8 x 8) et (9 x 9) provient de variations locales de la distance Ni-Ni.

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

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

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

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

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

### DEPOT DU NICKEL

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







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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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



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

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



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

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



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

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

## **2.3 Conclusion**

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

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

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

### Références

1 W.G. Cullen and P.N. First, *Island shapes and intermixing for submonolayer nickel on Au(111)*, Surface Science, 1999, V 420, P 53, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00817-6

**2** J.A. Meyer, I.D. Baikie, E. Kopatzki and R.J. Behm, *Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange,* Surface Science, 1996, V 365, P L647, doi: 10.1016/0039-6028(96)00852-7

**3** D.D. Chambliss, R.J. Wilson and S. Chiang, *Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations,* Physical Review Letters, 1991, 1721, doi: 10.1103/PhysRevLett.66.1721

**4** F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *In situ STM study of the electrodeposition and anodic dissolution of ultrathin epitaxial Ni films on Au(111),* Physical Review B, 1997, V 56, P 12506, doi: 10.1103/PhysRevB.56.12506

**5** P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel and V. Costa, *Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM,* Surface Science, 2004, V 557, P 41, doi: 10.1016/j.susc.2004.03.016

**6** O.M. Magnussen and R.J. Behm, *Structure and growth in metal epitaxy on low-index Au surfaces - a comparison between solid/electrolyte and solid/vacuum interfaces,* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, V 467, P 258, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00023-6

**7** J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport and H.S. Isaacs, *In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption,* Physical Review B, 1992, V 46, P 10321, doi: 10.1103/PhysRevB.46.10321

**8** H. Klaus, *Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties,* Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, V 24, P 314210, doi : 10.1088/0953-8984/24/31/314210

**9** S.M. Foiles, *Unexpected relaxation of a Ag layer on Cu(111)*, Surface Science, 1993, V 292, P 5, doi : 10.1016/0039-6028(93)90385-W

**10** S. Terada, T. Yokoyama, N. Saito, Y. Okamoto and T. Ohta, *Growth and moiré superstructure of palladium films on Ni(111) studied by STM,* Surface Science, 1999, V 433-435, P 657, doi : 10.1016/S0039-6028(99)00138-7

**11** T.G. Gopakumar, N. Néel, J. Kröger and R. Berndt, *Spatial modulation of d states in a nanoscale Co island,* Chemical Physics Letters, 2009, V 484, P 59, doi : 10.1016/j.cplett.2009.11.012

**12** F. Lecadre, F. Maroun, I. Braems, F. Berthier, C. Goyhenex and P. Allongue, *AuNi alloy monolayer films electrodeposited on Au(111): An in situ STM study,* Surface Science, 2012, V 607, P 25, doi: 10.1016/j.susc.2012.08.012

**13** M.-C. Marinica, C. Barreteau, D. Spanjaard and M.-C. Desjonquères, *Diffusion rates of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of an adisland nucleated at fcc or hcp sites,* Physical Review B, 2005, V 72, P 115402, doi: 10.1103/PhysRevB.72.115402

**14** P.J. Feibelman, *Interlayer Self-Diffusion on Stepped Pt(111)*, Physical Review Letters, 1998, V 81, P 168, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.168