matériel et procédés Montage expérimental

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

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

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

^{*} une électrode mercure / sulfate mercureux abrégé MSE dont le potentiel est maintenue constant par la réaction $Hg_2SO4 + 2e^{-} = Hg_{(liq)} + SO_4^{-2-}$ dans une solution saturée en sulfates. Les potentiels de la pointe et du substrat seront donnée par rapport à cette référence.



Figure 1. Montage expérimental

1.2 Le substrat Au(111)

1.2.1 Préparation

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

i) Le cristal subit un cycle d'oxydation – dissolution de la surface pour enlever les pollutions métalliques issues des dépôts précédents. L'oxydation de l'or est réalisée par électrochimie en immergeant pendant ~10s la surface dans une solution de 1 M HClO₄ tout en appliquant +3V entre l'or et une contre électrode en platine. La couche d'oxyde formée est ensuite dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique [HCl (37%) : H₂O = 1 : 10].

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

1.2.2 Caractérisation électrochimique

La Figure 2 montre un voltammogramme obtenu avec le monocristal Au(111) de 0.2cm² utilisé pour nos expériences. L'électrolyte est composé de $0.1M \text{ K}_2\text{SO}_4$, 1mM H₂SO₄ (pH ~3.5) et 1mM KCl qui est la solution de base à laquelle nous rajouterons les sels des métaux que l'on souhaitera déposer. Deux régions peuvent être distinguées : la région de droite avec les pics I et II/II' et la région de gauche avec les pics III et IV.

- La région droite correspond à la surface de l'or polarisée positivement, le potentiel de charge nul de l'or se situant vers -0.15V_{MSE} [1]. Le pic I correspond à une transition entre deux microstructures différentes du plan d'or en surface du monocristal [1]. Pour des potentiels plus négatifs que le potentiel du pic I la surface est reconstruite et présente une structure ($22 \times \sqrt{3}$) (voir ci-dessous). Pour les potentiels plus positifs, la surface n'est pas reconstruite et possède la structure dense hexagonale (1x1) d'un plan (111) du cristal FCC massif. La transition entre la surface reconstruite et non reconstruite est réversible en fonction du potentiel, mais la l'étape de reconstruction se fait à l'échelle de la minute contrairement à la levée de la reconstruction qui est presque immédiate [**2**]. Seul le pic correspondant à la levée de la reconstruction est alors observé. Le pic I correspond également au début de l'adsorption des ions sulfates SO4²⁻. Cette adsorption se poursuit jusqu'au pic II, et dans de bonnes conditions, un pic très large est visible entre les pic I et II qui est dû à ce processus d'adsorption des sulfates [1,**3**]. Les pics II/II' correspondent à une transition de phase ordre/désordre des sulfates adsorbés [**4**,**5**].



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

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

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

1.2.3 Microstructure de la surface reconstruite

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



Figure 3. (a) Image STM de la surface (111) d'un monocristal d'or. Image (169 x 169) nm² filtrée. Les traits noirs soulignent les directions suivies par les paires de lignes de la reconstruction. (b) Profil de hauteur suivant la ligne bleue montrant la hauteur d'une marche monoatomique.

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

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

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

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



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

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

Si la transition entre la surface reconstruite (22 x $\sqrt{3}$) et la surface non reconstruite (1x1) est réversible, la reconstruction obtenue par électrochimie est souvent désordonnée car la recons-

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

1.2.4 Blocage de la reconstruction

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

Pour s'affranchir de ces contraintes, nous avons développé une méthode simple permettant de maintenir la surface de l'Or non reconstruite lorsque celle-ci est polarisée négativement. Le principe est le suivant : la surface reconstruite étant 4% plus dense que la surface non reconstruite, la transition (1x1) vers (22 x $\sqrt{3}$) nécessite un apport d'atomes d'or. Ces derniers sont crée par détachement depuis les bords de marches. Ils diffusent sur les terrasses et s'insèrent dans le plan de surface pour produire la structure (22 x $\sqrt{3}$). En bloquant les bords de marche du substrat en déposant un autre élément, on empêche ainsi la surface de se reconstruire.

Pour cela, nous utilisons le palladium, qu'il est possible de faire croître sur la surface non reconstruite Au(111) à partir des bords de marche en mode "step flow". Dans une solution d'acide sulfurique contenant du sel K₂PdCl₄, le dépôt de palladium débute à des potentiels plus positifs que le potentiel de Nernst (Under Potential Deposition, UPD) où deux régimes sont identifiables [**12**]. Le premier régime apparait entre ~0.4 et ~0.05 V_{MSE} où l'électrode d'or non reconstruite se couvre d'une monocouche complète d'ions PdCl₄²⁻ suivant une structure proche de ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1° (un atome de Pd pour 7 atomes d'or, soit un recouvrement du Pd de 15%). Dans le deuxième régime entre ~0.01V_{MSE} et ~0.08V_{MSE}, cette couche d'ions se réduit au niveau des marches du substrat pour former une couche de Pd métallique (1 x 1) pseudomorphe du substrat. La fin du domaine UPD se situe à 0.01V_{MSE}, potentiel à partir duquel la croissance d'une seconde couche commence.

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

Le principe du blocage est schématisé Figure 5.



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

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

i) immersion du cristal à $+0.3V_{MSE}$ dans la solution support contenant $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1\text{mM}$ H₂SO₄ + 1mM KCl. Le chlore permet le mûrissement rapide des îlots créés lors de la levée de la reconstruction.

ii) rinçage de la cellule électrochimique avec la solution contenant le palladium : 0.1 M $H_2SO_4 + 10\mu M K_2PdCl_4$. La monocouche ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1 se met en place.

iii) saut de potentiel depuis $0.3V_{MSE}$ jusqu'à $0V_{MSE}$. La monocouche ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1 se réduit pour former des îlots de palladium (1x1).

iv) Après ~10 secondes, le rinçage de la cellule électrochimique par la solution support arrête le dépôt à potentiel constant.

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



Figure 6. Image STM (160 x 160) nm² d'un dépôt de palladium réalisé à $0V_{MSE}$ pendant 400s.

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

1.3 Procédures de dépôt

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

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

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

La routine de dépôt sur Au non passivé par le palladium n'a été utilisée que pour les alliages NiAu. En l'absence de blocage, la solution blanche est échangée avec la solution de dépôt tout en maintenant le potentiel de l'électrode à une valeur suffisamment positive pour éviter tout dépôt, ici + $0.4V_{MSE}$. Une rampe de potentiel de quelques secondes jusqu'à $0.0V_{MSE}$ est alors effectuée pour atteindre un régime où la vitesse de dépôt de l'or est contrôlée par la diffusion des ions AuCl₄⁻ en solution. Cela permet d'obtenir une vitesse de dépôt de l'or constante pendant le dépôt de l'alliage. Comme l'or se dépose en mode « step flow » avant l'alliage, il n'altère pas la morphologie du substrat. Un saut de potentiel est ensuite effectué dans un domaine de potentiel où à la fois le nickel et l'or se déposent. Les alliages AuNi présentés dans ce travail ont été déposés à -1.24V_{MSE}. Le dépôt dure typiquement quelques dizaines de secondes et est ensuite stoppé en rinçant à la pipette la cellule électrochimique par une solution blanche.

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

1.4 Limitations de l'imagerie par STM

L'imagerie par STM est très puissante pour l'étude des films ultraminces où tous les atomes sont situés à la surface du substrat. Elle permet de caractériser la microstructure des films à plusieurs échelles pertinentes : du nanomètre (voir de l'atome) pour déterminer l'ordre local chimique jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres pour déterminer les longueurs de diffusion des adatomes sur le substrat. Dans les expériences qui seront présentées dans les chapitres suivants, des couches de compositions hétérogènes à l'échelle de quelques nanomètres seront caractérisées par des analyses en termes de surfaces occupées et de concentrations par unité de surface de certains éléments visibles dans la topographie des couches (îlots, inclusions...). Cependant ces mesures sont entachées d'incertitudes liées à la mesure par pointe de la topographie. Nous présentons ci-dessous les difficultés que nous avons rencontrées lors de ces mesures, toutes ayant pour origine « l'état » (forme géométrique, structure électronique) de la pointe en tungstène.

1.4.1 Effets électroniques

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

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



Figure 7. Inclusions d'or dans une couche de nickel. (a) (b) images STM (22×19) nm² montrant la même zone du dépôt pour deux passages différents avec une pointe polarisée à (a) -1.05V_{MSE} et (b) -1.32V_{MSE}. Il y a environ 20 minutes d'écart entre les deux images et d'autres régions du dépôt ont été balayées entre temps. Les traits blancs indiquent les lignes utilisées pour les profils reportés en (c).

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

1.4.2 Effet de la forme géométrique de la pointe

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

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



Figure 8. Mesure de la couverture d'îlots d'or. (a) schéma décrivant l'élargissement du diamètre des îlots par convolution avec la pointe. A cause du bruit de la mesure, il faut utiliser un seuil de hauteur plus bas que le seuil théorique pour pouvoir mesurer le recouvrement. (b) (c) images STM (50 x 31) nm² d'îlots d'or sur de l'or. Les régions grises cachent des îlots bi-atomiques (c). Les régions non bleutées constituent la surface mesurée au seuil utilisé. La pointe est légèrement double et provoque un ombrage systématique sur la partie gauche des îlots d'or. L'image (c) montre le seuil minimum à appliquer pour ne pas mesurer ces parties ombragées. Dans (c) le seuil est 0.6Å plus haut que dans (b), ce qui exclut des pixels à l'intérieur des îlots. Le recouvrement mesuré sur l'image (b) est de 0.27MC et de 0.16MC sur l'image (c).

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



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

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

Références

1 D.M. Kolb, *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces,* Progress in Surface Science, 1996, V 51, P 109, doi: 10.1016/0079-6816(96)00002-0

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

3 T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahasi, J.i. Mizuki and K. Uosaki, *Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In Situ Surface X-ray Scattering,* The Journal of Physical Chemistry C, 2007, V 111, P 13197, doi: 10.1021/jp072601j

4 K.-i. Ataka and M. Osawa, In Situ Infrared Study of Water 'Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions, Langmuir, 1998, V 14, P 951, doi: 10.1021/la971110v

5 G.J. Edens, X. Gao and M.J. Weaver, *The adsorption of sulfate on gold(111) in acidic aqueous media: adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscope,* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, V 375, P 357, doi : 10.1016/0022-0728(94)03420-6

6 H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction at epitaxially grown Pd thin layers of various thickness on Au(111) and Au(100)*, Electrochimica Acta, 2000, V 45, P 3305, doi : 10.1016/S0013-4686(00)00440-0

7 B.E. Conway, *Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process,* Progress in Surface Science, 1995, V 49, P 331, doi : 10.1016/0079-6816(95)00040-6

8 N.J. Tao and S.M. Lindsay, *Kinetics of a potential induced (22 x 1) to (1 x 1) transition of Au(111) studied by in situ scanning tunneling microscopy,* Surface Science, 1992, V 274, P L546, doi : 10.1016/0039-6028(92)90520-G

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

10 C.S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni and C.E. Bottani, *Direct observation of the basic mechanisms of Pd island nucleation on Au(111),* Physical Review B, 2009, V 79, P 195402, doi: 10.1103/PhysRevB.79.195402

11 M.M. Dovek, C.A. Lang, J. Nogami and C.F. Quate, *Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B, 1989, V 40, P 11973, doi: 10.1103/PhysRevB.40.11973

12 L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D.M. Kolb, *Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111),* Surface Science, 1999, V 443, P 19, doi : S0039-6028(99)00968-1

Chapitre 2 – Epitaxie Ni/Au(111) revisitée

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

2.1 Introduction

Dans la littérature, l'épitaxie du nickel est connue à la fois sous vide et en milieu électrochimique mais uniquement sur la surface reconstruite de Au(111) [1,2,3,4,5,6]. Dans l'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) nm² adaptée de [6] (b) image STM (90 x 70) nm² 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) nm² 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) nm² montrant le processus de substitution suivi de la nucléation du nickel. (b) image STM in situ (76 x 76) nm² montrant la croissance des aiguilles. (c) image STM in situ (90 x 90) nm² 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_{MSE}. Le dépôt est ensuite arrêté en échangeant la solution de dépôt par l'électrolyte support ne contenant pas les ions nickel. Pendant cette opération, l'échantillon est maintenu au potentiel de -1.24V_{MSE}. 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) nm² 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) nm² 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) nm² d'une monocouche incomplète de nickel déposée à -1.24V_{MSE} sur Au(111) en cours de reconstruction (b) image STM (100 x 100) nm² montrant la dissolution de <u>a</u> à -1.0V_{MSE}. (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 μ M de NiSO₄), en conservant la surface sous contrôle de potentiel. Un saut de potentiel de 0 à -1.24V_{MSE} est effectué pour initier le dépôt de nickel. Comme précédemment le dépôt est arrêté en remplaçant la solution par une solution sans nickel.

La Figure 6a présente une image STM d'un dépôt de Ni ($\theta_{Ni} = 0.70$) 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