

# DÉPOSITION D'ATOMES ET D'AGRÉGATS D'ARGENT TRIÉS EN TAILLE SUR LE PALLADIUM (100). UNE ÉTUDE PAR DIFFUSION D'HÉLIUM

THÈSE N° 1386 (1995)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Christian FÉLIX**

Ingénieur physicien diplômé EPF  
originaire de La Rogivue (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Monot, rapporteur  
Prof. W. Benoit, corapporteur  
Prof. H. Haberland, corapporteur  
Dr W. Harbich, corapporteur  
Prof. J. A. Venables, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1995



A mes parents  
A Corinne et Anne-Claude



## Version abrégée

Le but de ce projet de recherche est d'étudier la déposition d'atomes thermiques et de petits agrégats sélectionnés en taille sur une surface bien définie. Pour cela, une installation a été développée à l'Institut de Physique Expérimentale (IPE) pour produire des agrégats métalliques triés en masse, avec une source à bombardement ionique, et les déposer sur des surfaces métalliques bien caractérisées. La méthode d'investigation choisie est la diffusion d'hélium (TEAS): un jet d'hélium diffusé spéculairement sonde la surface et offre une très grande sensibilité aux défauts ponctuels de surface; il s'agit là d'une technique parfaitement non perturbative et qui permet un contrôle en temps réel et in-situ de la déposition. Le principe de la mesure consiste à utiliser la différence de taille entre un défaut ponctuel de surface (comme par exemple un adatome) et sa section efficace pour la destruction du signal spéculaire d'hélium (environ dix fois plus grande). Lorsque deux adatomes se rencontrent et forment un dimère par exemple, leurs sections efficaces se recouvrent, ce qui résulte en une augmentation du signal d'hélium réfléchi.

Dans un premier temps nous avons étudié la déposition d'atomes produits par évaporation d'un four. La faible énergie incidente dont ils disposent, nous assure qu'ils ne créent pas de défauts dans le substrat (lacunes, atomes implantés ou interstitiels). Ainsi nous avons étudié la déposition et les toutes premières étapes de la nucléation d'Ag sur du Pd(100). Pour ce faire nous avons développé une nouvelle méthode qui étudie la forme du signal spéculaire d'hélium au cours de la déposition: le signal est comparé à un signal théorique que l'on calcule en résolvant des équations de bilan (rate equations). Nous avons trouvé qu'à des températures bien plus basses que la température à laquelle les adatomes d'Ag deviennent mobiles sur les terrasses du Pd(100) (typiquement 160 K), il existe une *mobilité activée par la proximité* (neighbor driven mobility) des atomes sur le substrat. Les atomes d'argent ne sont pas stables s'ils sont trop proches les uns des autres ou d'un agrégat, ils bougent en direction d'une particule déjà existante [VFM+94b]. Le comportement dynamique des adatomes d'Ag a aussi été étudié par la même méthode, en résolvant des équations de nucléation et de croissance pour des petites particules. Les *paramètres de diffusion* (barrière d'activation  $E_d = 0.37 \pm 0.03$  eV et facteur pré-exponentiel  $\nu_0 = 8 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>) ont été extraites pour le système Ag sur Pd(100) [FVH+95].

La structure des particules et la création de défauts dues à l'impact de petites particules d'Ag ionisées ( $E_{dep} = 20$  and  $95$  eV) ont également été étudiées par TEAS. C'est le premier travail expérimental qui a étudié spécifiquement les problèmes structuraux liés à la déposition de petits agrégats. Nous avons déposé les particules suivantes  $Ag_1^+$ ,  $Kr^+$ ,  $Ag_7^+$  et  $Ag_{19}^+$  dans des conditions bien définies (contamination faible et contrôlée de la surface, calibration précise de la densité de courant d'agrégats dans la région sondée par l'hélium). Les résultats principaux sont les suivants [VFM+94a, VFM+95, VFG+95]:

- Ag<sub>1</sub><sup>+</sup>** Beaucoup de défauts sont créés par l'impact de ces particules (atomes implantés, lacunes de surface, atomes du substrat éjectés des premières couches de surface). La plupart de ces défauts sont recuits à 350 K excepté les atomes d'Ag implantés dans la première couche de surface qui sont encore stables à cette température.
- Ag<sub>7</sub><sup>+</sup>** Il y a toujours un grand nombre de défauts de surface produits par l'impact de ces particules, même si l'énergie d'impact par atome est réduite. Un nombre moyen de quatre atomes semblent être *implantés* à une énergie incidente de  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , alors que seul un atome est implanté à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ . Le reste des atomes de l'agrégat sont *très fragmentés* et répartis sur de grandes distances.
- Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>** Les agrégats incidents bien que légèrement fragmentés, se recombinent dès que la mobilité des adatoms est active. Entre  $T_s = 200$  et  $300 \text{ K}$ , on observe une dynamique lente que nous attribuons à une *compactification* des agrégats. A plus haute température, on observe une destruction des ces structures par *évaporation 2-dimensionnelle*.

Des simulations de Dynamique Moléculaire de l'impact d'atomes et d'agrégats pour notre système sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, sauf pour ce qui concerne la fragmentation des particules d'Ag incidentes et la mobilité à basse température.

## Abstract

The aim of this research project is to study the deposition of thermal atoms and small ionised clusters on well defined surfaces. For this, an installation has been developed at the Institut de Physique Expérimentale to produce mass selected ionic metal clusters using a sputtering source and to deposit them on well defined metallic surfaces. The chosen investigation method is Thermal Energy Atom Scattering (TEAS), a specularly reflected helium beam probes the surface and offers a very high sensitivity to the surface point defects; this is an absolutely non perturbative technique and an in-situ and in-time monitoring of the deposition. The principle of the method consists of using the difference in size between a point defect (like for example an adatom) and its cross section for the specular beam (which is about ten times larger). When two adatoms meet to form a dimer for example, their cross section overlap, which results in an increase in the reflected helium beam.

As a first step we studied the deposition of atoms evaporated from a Knudsen cell. The small incident kinetic energy related to thermal evaporation insures that they do not create defects in the substrate (vacancies, implanted or interstitial atoms). So we studied the deposition and the very first steps of the nucleation and growth of Ag on Pd(100). For this we developed a new method that studies the form of the specularly reflected helium signal as a function of coverage: the signal is compared to a theoretical signal which is computed by resolving a system of rate equations. We found that even at a temperature much lower than the temperature at which the Ag adatoms become thermally mobile on the Pd(100) surface (typically 160 K), there is a *neighbor driven mobility* of the atoms on the substrate. Silver adatoms are not stable if they are too close to each other or too close to a cluster, they move towards already existing particles [VFM<sup>+</sup>94b]. The dynamical behavior of the adparticle has also been studied with the same method, by solving the nucleation and growth rate equations for small particles. The *diffusion parameters* (activation barrier  $E_d = 0.37 \pm 0.03$  eV and pre-exponential factor  $\nu_0 = 8 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>) have been extracted for the system Ag on Pd(100) [FVH<sup>+</sup>95].

The structure of the particles and the damage creation due to the impact of the ionised Ag particles ( $E_{dep} = 20$  and  $95$  eV) have also been studied by TEAS. It is the first experimental work that studied specifically the structural problems due to the deposition of small clusters. We deposited  $Ag_1^+$ ,  $Kr^+$ ,  $Ag_7^+$  and  $Ag_{19}^+$  in well defined conditions (low and controlled contamination of the surface, precise calibration of the cluster current density in the probed area). The main results are the following [VFM<sup>+</sup>94a, VFM<sup>+</sup>95, VFG<sup>+</sup>95]:

**Ag<sub>1</sub><sup>+</sup>** Many defects are created by the deposition of these particles (implanted atoms, surface vacancies, substrate adatoms ejected from the first surface layers). Most of these defects are annealed at 350 K except the Ag atoms implanted in the first surface layer that are still stable at this temperature.

$\text{Ag}_7^+$  There are still a great number of surface defects produced by the impact of these particles even if the impact energy per particle is reduced. A mean number of four atoms seem to be *implanted* for an impact energy of  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  whereas only one particle is implanted at  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ . The rest of the cluster atoms are *severely fragmented* over large distances.

$\text{Ag}_{19}^+$  Although the impinging clusters are lightly fragmented they seem to recombine as soon as the mobility of the adatoms is active. Between  $T_s = 200$  and  $300 \text{ K}$ , one observes a slow dynamical change of the surface that we attribute to a *compactification* of the clusters. At higher surface temperature, one observes the destruction of these structures by a 2-dimensional evaporation.

Molecular Dynamics simulations of the impact of atoms and clusters of our system are in good agreement with the experimental results, except for the fragmentation of incident Ag particles and the low temperature mobility.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Méthode</b>	<b>17</b>
2.1	Détermination des paramètres de la diffusion . . . . .	17
2.1.1	Méthodes usuelles . . . . .	17
2.1.2	Le jet d'hélium thermique (TEAS) . . . . .	20
2.1.3	L'intensité du signal d'hélium . . . . .	22
2.1.4	Recouvrement des sections efficaces . . . . .	23
2.1.5	Distribution uniforme et gaz de réseau (lattice gas) . . . . .	23
2.1.6	Cas général . . . . .	24
2.1.7	Configurations locales . . . . .	24
2.1.8	Équations de bilan ("Rate equations") . . . . .	25
2.1.9	Équations statiques . . . . .	26
2.1.10	Équations dynamiques . . . . .	32
2.1.11	Calcul de la section efficace . . . . .	39
2.1.12	Simulations . . . . .	41
2.2	Structure géométrique des agrégats déposés . . . . .	43
2.2.1	Processus élémentaires lors de l'impact . . . . .	43
2.2.2	Défauts de structure vus par diffusion d'hélium . . . . .	45
2.2.3	Section efficace effective . . . . .	46
2.3	Calculs de dynamique moléculaire . . . . .	46
2.3.1	Le programme . . . . .	47
2.3.2	Le calcul de barrières de diffusion . . . . .	47
2.3.3	Simulations de collisions . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>49</b>
3.1	Le vide . . . . .	49
3.2	Le jet d'hélium . . . . .	52
3.2.1	Production du jet et monochromie . . . . .	52
3.2.2	Détection du jet et stabilité du signal . . . . .	53
3.2.3	Géométrie du jet . . . . .	54
3.2.4	Propreté du jet d'hélium . . . . .	54

3.3	Échantillon de Pd(100) . . . . .	55
3.3.1	Préparation . . . . .	56
3.3.2	Contrôle de la température . . . . .	56
3.3.3	Porte-échantillon . . . . .	57
3.3.4	Mesure du courant d'agrégats ionisés . . . . .	58
3.4	La source d'atomes thermiques . . . . .	58
3.5	La source d'agrégats . . . . .	59
3.6	Informatique . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Déposition d'Ag thermique sur du Pd(100)</b>	<b>65</b>
4.1	Calibration du flux . . . . .	66
4.2	Correction du signal par rapport à la pollution . . . . .	67
4.3	Mesures statiques . . . . .	68
4.3.1	Section efficace du gaz de réseau $\Sigma_{lg}$ . . . . .	69
4.3.2	Mobilité transitoire . . . . .	70
4.3.3	Modification de la barrière de potentiel dû à la proximité . . . . .	71
4.3.4	Discussion . . . . .	75
4.3.5	Calculs de barrières statiques (MD-EAM) . . . . .	80
4.3.6	Conclusions . . . . .	84
4.4	Mesures des paramètres de la diffusion . . . . .	85
4.4.1	Mobilité du monomère . . . . .	87
4.4.2	Mobilité du dimère . . . . .	93
4.4.3	Conclusions . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Dépôts d'agrégats d'Ag</b>	<b>97</b>
5.1	Procédures de calibration . . . . .	99
5.1.1	Procédure d'alignement . . . . .	99
5.1.2	Calibration de la densité de courant . . . . .	100
5.1.3	Une déposition typique . . . . .	102
5.2	Dépôts d'Ag <sub>1</sub> <sup>+</sup> sur Pd(100) . . . . .	105
5.2.1	Présentation des résultats et analyse . . . . .	105
5.2.2	Simulations de dynamique moléculaire Ag <sub>1</sub> /Pd(100) . . . . .	107
5.3	Dépôts d'Ag <sub>7</sub> <sup>+</sup> sur du Pd(100) . . . . .	110
5.3.1	Résultats et analyse . . . . .	110
5.3.2	Simulations de dynamique moléculaire Ag <sub>7</sub> /Pd(100) . . . . .	112
5.4	Dépôts d'Ag <sub>19</sub> <sup>+</sup> sur du Pd(100) . . . . .	117
5.4.1	Résultats et analyse . . . . .	117
5.5	Conclusions . . . . .	125
<b>6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Liste des symboles utilisés</b>	<b>141</b>

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	11
<b>B</b> Format des fichiers de données	<b>143</b>
<b>C</b> Remerciements	<b>145</b>
<b>D</b> Liste des publications	<b>147</b>
<b>E</b> Curriculum vitae	<b>149</b>



# Chapitre 1

## Introduction

Pour pouvoir définir ce qu'est un *agrégat supporté*, il nous faut d'abord définir ce qu'est un agrégat. Un agrégat est essentiellement un amas d'atomes ayant des propriétés intermédiaires entre celles de l'atome et celles du solide. Ainsi l'agrégat se caractérise par une structure géométrique et une structure électronique particulières et qui dépendent de la taille de celui-ci. Ceci résulte en des propriétés optiques, magnétiques, chimiques qui dépendent également de la taille de l'agrégat. C'est pour ces raisons que les agrégats ont passionné les physiciens et les chimistes depuis quelques dizaines d'années tout autant pour leur intérêt fondamental, qui consiste à mieux comprendre le passage des propriétés de l'état moléculaire à ceux de l'état solide, que pour l'importance qu'ils peuvent avoir dans des domaines très appliqués tels que la catalyse [HCGM92, XG94], la photographie, l'optique [HKMT92], la micro-électronique et même la physique nucléaire [BFF89].

Alors que les propriétés fondamentales des agrégats sont étudiées en jet ou alors dans des matrices de gaz rares de sorte à minimiser toute interaction avec un support, les applications exigent que l'on dépose ces agrégats sur un support. La nécessité pour les chercheurs de travailler avec des systèmes bien caractérisés, fait que le support idéal est depuis longtemps une surface de bas indice de Miller d'un monocristal. Plusieurs possibilités existent pour obtenir des agrégats déposés sur un support (ou agrégats supportés):

- On peut déposer des atomes de la phase vapeur et faire de la croissance d'agrégats en contrôlant les conditions de nucléation et de croissance des agrégats.
- On peut aussi produire les agrégats en jet et les déposer ensuite sur un substrat.

La première méthode est utilisée depuis de nombreuses années par des chercheurs qui viennent de la physique des surfaces ou de la catalyse, alors que la seconde est plus récente et elle est pratiquée par des chercheurs qui étudiaient jusqu'alors les propriétés fondamentales des agrégats en jet. La croissance des agrégats depuis la phase vapeur présente l'avantage d'être relativement simple et permet moyennant

que l'on maîtrise les conditions de nucléation d'obtenir relativement rapidement un ensemble de particules avec une dispersion de taille relativement étroite. Malheureusement une définition vraiment très précise de la taille des particules n'est pas possible. La déposition d'agrégats produits en jet en revanche permet une sélection en taille extrêmement précise et permet un contrôle de l'énergie de déposition. Les inconvénients principaux sont outre les difficultés techniques liées à la production des agrégats et à la maîtrise des contaminants, l'intensité des flux disponibles ainsi qu'un contrôle précis de leur énergie.

Les perspectives ouvertes par la déposition d'agrégats produits en jets sont variées. La production de films minces avec une meilleure adhésion et des propriétés optiques améliorées [TYS75, HIK<sup>+</sup>93, iss94] a été réalisée par la déposition de grands agrégats ioniques énergétiques. On étudie la possibilité d'activer des réactions chimiques à basse température en accélérant de grands agrégats ioniques de gaz réactifs vers la surface que l'on veut faire réagir; on utilise ainsi la possibilité de déposer une grande quantité d'énergie localement sans pour autant perturber trop la surface. Enfin, l'idée de déposer des agrégats sélectionnés en taille sur un substrat bien caractérisé [EFC<sup>+</sup>90, RFP<sup>+</sup>94, VFM<sup>+</sup>94a] est liée à l'activité catalytique des surfaces et en particulier la dépendance de l'activité catalytique avec la taille des structures formées. C'est ce qu'on appelle un *effet de taille*, qui a été mis en évidence pour plusieurs systèmes [TNL<sup>+</sup>91, HCGM92, XG94] avec des catalyseurs obtenus par croissance. Le but est d'obtenir par déposition d'agrégats triés en taille une nouvelle catégorie de matériaux qu'il n'est pas possible d'obtenir par nucléation.

Quel est l'intérêt de déposer de petits agrégats métalliques sur une surface métallique? La recherche dans le domaine de la catalyse est actuellement axée vers une nouvelle famille de catalyseurs: les catalyseurs bimétalliques. Leur intérêt est double: économique et pratique. Économique parce qu'on envisage d'allier à un métal précieux un métal bien moins cher, ce qui réduirait les coûts de production. Et pratique parce que l'alliage peut avoir un effet synergique sur la réactivité et permettre une sélectivité plus grande. Malgré leurs propriétés prometteuses, ces bimétaux ne sont que peu utilisés dans l'industrie, ceci principalement à cause de leur complexité. En fait la synergie observée n'est pas encore bien comprise. On avance en général deux types d'explications: (i) géométrique (ou effet d'ensemble), la réaction ne se produit que si les molécules réactives possèdent un certain nombre d'atomes voisins du métal actif; (ii) électronique (ou effet liant), la structure électronique du métal actif est modifiée par la présence voisine du métal "inactif". Un catalyseur industriel est constitué le plus souvent de métaux hautement dispersés sur des oxydes, mais la solution au problème précédent est difficile à obtenir sans une caractérisation précise du système: dimensions, formes et composition. Pour cette raison, comme cela a été fait pour des catalyseurs monométalliques, il faut une approche simplifiée basée sur un catalyseur modèle. Un catalyseur modèle est donc un catalyseur dont on essaie de contrôler les dimensions, formes, composition, substrat.

La déposition des agrégats formés en jet est bien plus difficile à mettre en oeuvre que la croissance des agrégats. Outre une source plus complexe et la difficulté de travailler dans des conditions de propreté suffisante (la pression résiduelle admissible pour un rapport entre agrégats incidents et gaz résiduel de 10:1 est de  $10^{-11}$  mbar avec les flux dont nous disposons avec la source à bombardement ionique), le contrôle du processus de déposition impose une bonne connaissance des *phénomènes d'impact* (possibilité de fragmentation à l'arrivée sur la surface, création de défauts) et du *devenir des particules après leur déposition* (diffusion, nucléation, dissociation, désorption). Malgré de multiples travaux avec ce type de déposition [TYS75, CBJ88, EFC+90, RBF+93], ces questions de base n'ont toujours pas de réponse.

C'est dans ce cadre que se place notre travail. Il s'agit du premier travail expérimental qui étudie en *temps réel* et *in situ* la déposition et le devenir d'agrégats métalliques sur une surface bien définie. Le système étudié est l' $\text{Ag}_n^+$  sur du Pd(100) au moyen de la diffusion d'hélium spéculaire. C'est une technique d'analyse bien adaptée à ce type d'étude, réalisable *in situ* et simultanément avec la déposition. Cette méthode est très sensible à la surface et aux très faibles recouvrements en adsorbats. Elle permet de contrôler la déposition dès ses tout premiers stades.

Le choix du système Ag/Pd(100) s'est fait pour deux raisons: (i) le système présente une séparation de phase complète au-dessous de 550 K d'après une étude par Auger [GG82], cela a été confirmé par des calculs de dynamique moléculaire [PD94] et (ii) on espère que le choix d'une surface ouverte comme la face (100) permettra de stabiliser l'adatom d'Ag à basse température (i.e. à 77 K qui est la température que l'on peut atteindre couramment dans notre expérience). Ceci semble être possible pour ce système selon des calculs de barrières statiques par dynamique moléculaire [SD92].

La première partie de ce travail se concentre sur l'étude de la déposition et de la mobilité des atomes d'argent déposés à des vitesses thermiques. Pour ceci nous avons dû développer une nouvelle méthode de mesure basée sur la comparaison de l'évolution du signal d'hélium pendant et après la déposition avec un signal calculé au moyen d'un modèle. Ce dernier utilise un système d'équations de nucléation et de croissance pour calculer la distribution des petites particules sur la surface et calcule ensuite le signal par l'intermédiaire d'un principe de superposition des sections efficaces atomiques. Ainsi nous avons pu étudier le processus d'adsorption des atomes incidents et la mobilité des adatoms d'Ag sur du Pd(100). Étant donné la relative simplicité des processus de déposition à basse énergie (pas d'implantation ni de création de défauts), cette première étape, constitue également un passage indispensable pour calibrer la méthode d'investigation pour les dépositions d'agrégats. Les dépositions d'agrégats et leur caractérisation constituent la seconde partie de ce travail. Si la méthode d'investigation est très sensible (on peut détecter des recouvrement allant jusqu'à 0.1% *ML*) elle donne une réponse globale et ne permet pas de visualiser les processus au niveau atomique. Pour cette raison, une

collaboration est intervenue avec des théoriciens de notre institut et nous avons pu bénéficier d'un code de dynamique moléculaire, qui nous a permis de calculer des barrières statiques pour un certain nombre de processus et de simuler un certain nombre d'autres processus tels que des dépositions d'agrégats.

Le chapitre 2 expose les détails des modèles utilisés pour extraire de l'information des mesures en hélium spéculaire. En particulier une section § 2.1 est consacrée à la description des équations de nucléation et de croissance que nous avons utilisées. Une courte section § 2.2 est également consacrée à expliquer la notion de section efficace effective qui est utilisée pour comprendre les dépositions d'agrégats. Le chapitre 3 décrit d'une manière succincte le dispositif expérimental. Le chapitre 4 donne les résultats des dépositions d'Ag thermique. Il est divisé en deux parties: la première décrit les dépositions d'Ag à des températures au-dessous de la température d'activation de la mobilité des adatoms et la seconde décrit les mesures des paramètres dynamiques de la déposition. Au chapitre 5 sont décrits les dépositions d'agrégats d'Ag<sub>1</sub><sup>+</sup>, d'Ag<sub>7</sub><sup>+</sup> et d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> à des énergies d'impact de  $E_{dep} = 20$  eV et  $E_{dep} = 95$  eV. Enfin le chapitre 6 présente les conclusions générales de ce travail.

# Chapitre 2

## Méthode

### 2.1 Détermination des paramètres de la diffusion

#### 2.1.1 Méthodes usuelles

##### Méthodes expérimentales

La plupart des mesures des mécanismes de diffusion de métaux sur des métaux qui sont rapportés dans la littérature, ont été faites par microscopie ionique à effet de champ [MT69]. Cette technique donne une visualisation directe d'adatoms sur un échantillon fait d'une pointe d'un monocristal. Elle a permis de mesurer les paramètres de diffusion pour de nombreux systèmes [Tso88, Bon90], et de petits agrégats [WE90] par la visualisation des positions successives des particules sur l'échantillon, chaque pas de diffusion étant initié par un court saut à une température plus élevée suivi d'un brusque refroidissement permettant d'imager la position de l'adatome sur la surface. En outre avec cette technique on a pu mettre en évidence les mécanismes microscopiques de la croissance cristalline. Citons entre autre les mécanismes d'échange pour la diffusion [WE80, KV91] et le remarquable travail sur le système Ir / Ir(111) réalisé par Wang et Ehrlich: les sites d'adsorption sur les surfaces paquetées denses [WE89], les mécanismes d'échange lors de l'incorporation d'un adatome descendant une marche [WE91b], la non-mobilité transitoire des atomes condensant sur des terrasses [WE91a] et la capture des adatoms par des marches [WE93a, WE93b].

Une méthode également largement utilisée est basée sur la résolution des équations de la nucléation qui donne une relation entre la densité des îles et les paramètres de diffusion [Ven86, MKWL91]. La densité des îles peut alors être déterminée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales: la microscopie électro-

nique à balayage (SEM) [Ven86, JMN90], la microscopie à effet tunnel (STM) [MKWL91, BHF<sup>+</sup>94, BRBK94], la diffraction de jets d'hélium (TEAS) [EFL92].

Les jets d'atomes thermiques ont été également utilisés en appliquant d'autres méthodes pour étudier les premiers pas de la croissance épitaxiale du Pb sur du Cu(100) [SIMF86], l'élargissement en énergie du pic élastique en fonction de la température a donné le temps de vie du Na sur du Cu(100) [ET93] et la morphologie du Pt sur du Cu(110) a été étudiée par des mesures de sections efficaces et de diffraction.

Il existe des techniques macroscopiques de mesures des paramètres de diffusion qui sont basées sur des changements de recouvrement d'une distribution d'adatoms initialement bien définie [CFV<sup>+</sup>93, CFV<sup>+</sup>94, MBKG87], mais celles-ci sont restreintes à des gaz ayant une interaction entre particules répulsive ou nulle. Il existe encore toute une variété de méthodes de mesures qui sont discutées dans la littérature [Bon90, Gom90]

### Méthodes théoriques et numériques

Il existe différentes méthodes théoriques pour étudier la mobilité des atomes sur une surface. Suivant que l'on s'intéresse à la mobilité d'un atome isolé ou d'un petit groupe d'atomes, ou alors aux problèmes d'agrégation et de croissance de plus grands systèmes, on n'utilisera pas les mêmes méthodes.

Pour évaluer les barrières énergétiques associées à un mécanisme particulier, la méthode généralement utilisée est la **dynamique moléculaire**. Il existe plusieurs méthodes de simulations, qui varient essentiellement avec la précision de leur description de l'énergie potentielle de la surface.

Les calculs les plus précis prennent en compte même les degrés de liberté électroniques du système. Les méthodes *ab-initio* [CP85] consistent à résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de certaines approximations par des méthodes auto-cohérentes. Ces méthodes sont cependant très lourdes au niveau du temps de calcul, et elles ne peuvent être utilisées que pour des systèmes petits et très particuliers. On peut calculer ainsi des barrières statiques de diffusion [Fei, SS94]. Une méthode élégante pour contourner ce problème tout en gardant une information sur les électrons de valence, consiste à utiliser la méthode de liaison forte (Tight-Binding) [AJ77, SJN94]. Cette méthode est beaucoup moins gourmande en temps de calcul étant donné qu'elle ne recourt plus à des procédés auto-cohérents, mais utilise deux termes pour décrire l'énergie totale: le premier qui tient compte des interactions cœur-cœur et le second qui prend en compte les électrons de valence. Ceci au moyen d'un ensemble d'éléments de matrices de l'Hamiltonien qui ne dépendent plus que de la distance. La paramétrisation d'un tel système est cependant délicate.

Dans les méthodes de dynamique moléculaire classique, l'influence individuelle des électrons est prise en considération au moyen d'un potentiel d'interaction effectif

entre deux atomes. Ce potentiel peut-être un simple potentiel de paire comme le potentiel de Lennard-Jones pour les gaz rares par exemple, ou un potentiel à N-corps comme c'est le cas dans la méthode Embedded Atom Method (EAM) [Daw89] ou Effective Medium Theory (EMT) [JNP87, CSJN92, Nør94] pour les métaux. Connaissant le potentiel, on résout alors les équations du mouvement de Newton. La dynamique moléculaire classique présente l'avantage de donner une bonne vue des phénomènes physiques qui ont lieu à l'échelle atomique tout en autorisant des simulations sur de larges systèmes. Les potentiels EAM et EMT sont ajustés sur des valeurs expérimentales (typiquement paramètre de réseau, constantes élastiques,...), qui sont typiquement des valeurs du solide. Il s'avère que dans un système hautement inhomogène comme l'est une surface, ces méthodes donnent des énergies de surface en général inférieures aux valeurs expérimentales. Certaines de ces lacunes sont corrigées par des versions plus récentes du schéma EAM (voir par exemple [RD89]). Les temps accessibles à ce type de simulations ne dépassent guère  $10^{-9}$  s. Cette méthode a été largement utilisée pour calculer les barrières d'activation des processus élémentaires (barrières d'activation pour la diffusion sur les terrasses (systèmes homo-nucléaires [LCAV91, SWT94] et hétéro-nucléaires [PD94, SD92]), ou proches de défauts structuraux [LA93, LA92], pour identifier les mécanismes de diffusion [HSJN91, PD93, BHF<sup>+</sup>94], étudier une éventuelle mobilité transitoire des atomes lors de la déposition [SD91, SN93]. Des modes de diffusion pour de petits agrégats ont été étudiés [KV91, FMBB94]. Dans ce travail nous avons utilisé ce type de simulations pour calculer des barrières statiques de diffusion et simuler des impacts d'agrégats d'Ag sur du Pd(100).

Dans le cas des systèmes à l'équilibre, une approche thermodynamique des phénomènes de surface est parfaitement adaptée. Dans ce cas, tous les processus ont lieu dans des directions opposées à des taux égaux. Ainsi si l'on dépose par exemple des atomes sur une surface à une température suffisamment haute pour que ceux-ci puissent être re-évaporés, une fois que l'on est à l'équilibre, les processus de surface tels que la condensation et l'évaporation, la croissance et la destruction d'îles bi-dimensionnelles doivent être balancés. Le système peut être décrit avec des variables macroscopiques qui ne changent pas, alors même qu'au niveau microscopique, il change continuellement. Un tel système peut être décrit par la **mécanique statistique**.

La croissance d'un cristal est au contraire un processus cinétique hors-équilibre, l'état final dépend de l'histoire de la croissance, ce n'est pas nécessairement le plus stable. On préfère recourir à des **équations de bilan cinétiques** (rate equations) qui décrivent statistiquement les phénomènes microscopiques et que l'on peut compliquer à l'envi pour tenir compte de différents phénomènes microscopiques. Ces équations de nucléation et de croissance [BCF51, Ven73, LA78, VSH84, Ven94] ont été utilisées depuis des décennies déjà et permettent moyennant certaines hypothèses de calculer la distribution de taille des agrégats obtenus par croissance sur la surface. Cette description est souvent utilisée en relation avec des méthodes expérimentales

comme par exemple la microscopie électronique à balayage ou la microscopie à effet tunnel (voir la description des méthodes expérimentales).

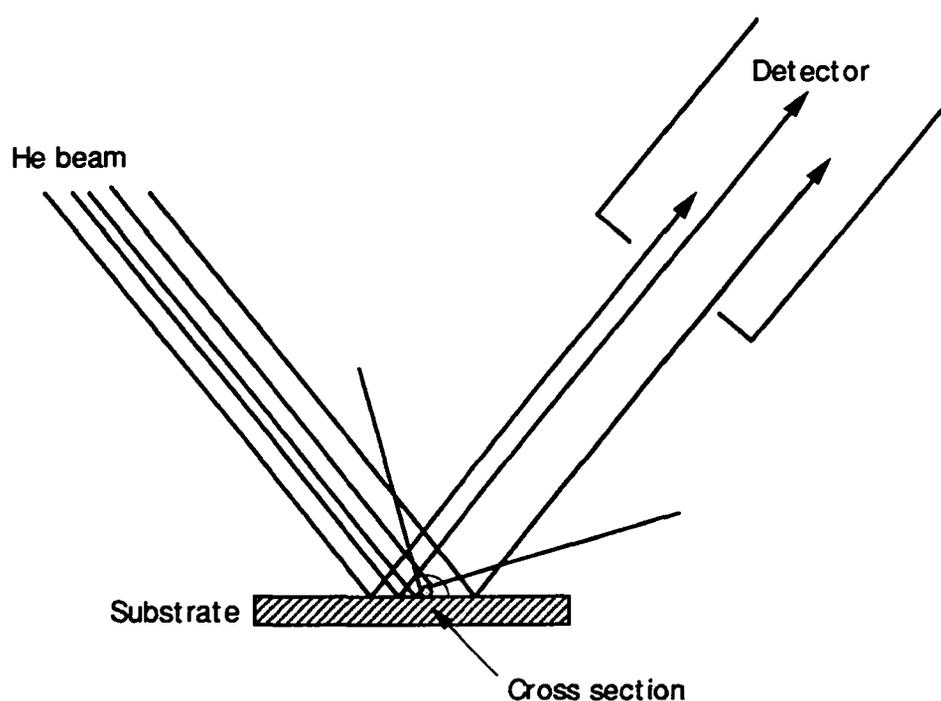
Enfin les **méthodes Monte Carlo** se révèlent incontournables en physique dès que les phénomènes étudiés deviennent complexes, elles sont aussi utilisées pour étudier les mécanismes de croissance (voir par exemple [AJ72, Cao94]). Connaissant les énergies associées à chaque processus indépendant. On peut simuler une expérience en associant à chaque processus une probabilité d'occurrence reliée aux barrières d'énergie à franchir. Une moyenne sur un grand nombre de cas est nécessaire pour diminuer l'erreur statistique.

### 2.1.2 Le jet d'hélium thermique (TEAS)

La méthode de mesure utilisée dans ce travail, utilise la diffusion d'hélium en condition de réflexion spéculaire (TEAS pour Thermal Energy Atom Scattering). La figure 2.1 montre une représentation schématique de la méthode de mesure. Elle est basée sur le fait que l'hélium est très sensible à la présence de défauts sur une surface de bas indice de Miller. Chaque défaut provoque une modification importante du potentiel d'interaction attractif et répulsif de l'atome d'hélium avec le substrat, qui sinon est extrêmement lisse. Le potentiel de répulsion est déterminé par la densité électronique au-dessus de la surface, ainsi la présence d'un adsorbat (par exemple) perturbe plus ou moins localement cette distribution électronique. Ainsi l'atome d'hélium incident ressent la présence de l'adsorbat, d'une part à cause de la modification du potentiel répulsif et d'autre part parce qu'il ressent la partie attractive du potentiel He-adsorbat. Les atomes d'hélium sont ainsi déviés de la direction spéculaire et quittent la surface d'une manière diffuse. L'intensité du jet spéculaire en est fortement réduit.

Comme les forces de dispersion attractives ont une portée bien plus grande que les forces répulsives elles dominent le phénomène à bas recouvrement. Si les adsorbats forment une structure ordonnée, ils imposent une structure périodique au potentiel d'interaction, ce qui donne lieu à la diffraction du jet d'hélium. De cette manière les jets cohérents, y compris le jet d'hélium spéculaire, peuvent recouvrir tout ou partie de leur intensité à des recouvrements plus élevés. Dans ces processus, c'est la partie répulsive du potentiel qui domine.

Pour des surfaces métalliques compactes, les intensités des premiers ordres de diffraction sont très faibles (de 3 à 4 ordre de grandeur) en comparaison du pic de réflexion spéculaire. Cette absence de structure peut être mise à profit: la diffusion d'hélium se révèle être une méthode d'analyse de surface extrêmement sensible et relativement simple. Les atomes d'hélium *ressentent* la surface comme un miroir presque parfait. On peut définir  $\Sigma_a$ , une aire associée à chaque admolécule individuelle; cette aire agit comme une tache (de diffusion diffuse) sur un substrat métallique qui se comporte comme un miroir pour les atomes d'hélium. La très grande



**Figure 2.1:** La diffusion d'hélium thermique (TEAS). Le jet d'hélium incident est réfléchi dans la direction spéculaire sur une surface atomiquement plate. En présence de défauts ou d'adsorbats, l'hélium est dévié de sa course et l'intensité mesurée dans le détecteur diminue. La bulle autour de l'atome adsorbé représente la *section efficace* associée à cet atome, c'est-à-dire la surface de réflexion perturbée par la présence de l'adatom.

section efficace pour la diffusion spéculaire pour des adatoms isolés (typiquement  $100 \text{ \AA}^2$ ) sur la surface prouve que la contribution de la partie répulsive du potentiel (typiquement de l'ordre de la cellule unitaire) est dominée par la contribution du potentiel attractif à longue portée.

Lorsque les atomes de la surface et ceux adsorbés vibrent à cause de la température, une fraction du jet d'hélium subit des interactions inélastiques. A cause du transfert de moment lors de l'interaction inélastique, les atomes d'hélium sont diffractés dans un grand angle solide et le jet spéculaire est atténué. Évidemment l'importance de ce phénomène dépend de la température de la surface. Cet effet porte le nom de Debye-Waller [AM76]. Pour la plupart des mesures présentées dans ce travail, cet effet n'intervient pas parce que les mesures sont prises à température constante.

### 2.1.3 L'intensité du signal d'hélium

On peut distinguer trois contributions pour l'intensité spéculaire d'une surface partiellement couverte:

$$\frac{I}{I_0} = f_1\left(\frac{A_s}{A_0}\right) + 2 \cos\phi f_2\left(\frac{A_s}{A_0}, \frac{A_a}{A_0}\right) + f_3\left(\frac{A_a}{A_0}\right). \quad (2.1)$$

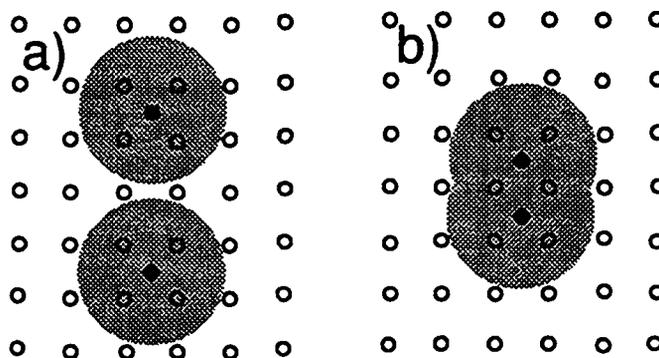
Le premier et le dernier termes décrivent respectivement l'intensité réfléchiée par la surface non couverte ( $A_s$  représente l'amplitude de diffraction de la surface non couverte dans la direction spéculaire) et par la surface couverte ( $A_a$  amplitude de diffraction de la partie couverte par l'adsorbat,  $A_0$  amplitude de diffraction de la surface propre). Le second terme quant à lui décrit le terme d'interférence entre ces contributions. La forme exacte des fonctions  $f_i$  dépend des dimensions de l'adsorbat ainsi que des propriétés de l'instrument. Pour un instrument idéal, c'est-à-dire une dispersion angulaire et en énergie infiniment petite, ou alors des structures d'adsorbats beaucoup plus petites que la largeur de transfert de l'instrument (cf. § 3.2.3 page 54), l'équation précédente peut-être réécrite:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{A_s}{A_0}\right)^2 + 2 \cos\phi \frac{A_s}{A_0} \frac{A_a}{A_0} + \left(\frac{A_a}{A_0}\right)^2. \quad (2.2)$$

Dans le cadre de ce travail, on ne s'est intéressé qu'aux petites structures formées sur la surface (agrégats de moins de 6 atomes, des structures suffisamment petites pour que l'on puisse négliger la réflexion par un îlot d'atomes (on suppose qu'un site occupé par un atome ne réfléchit que si il est entouré par d'autres atomes)). Ainsi les deuxième et troisième termes sont négligés dans l'équation (2.2). Il reste à décrire le terme  $A_s/A_0$ .

### 2.1.4 Recouvrement des sections efficaces

La section efficace  $\Sigma_a$  associée à la présence d'un adsorbat est très grande comparée à la dimension physique de cet adsorbat qui occupe (en principe dans le cas d'un métal) une cellule unitaire. Elle est directement reliée à la destruction du signal. Lorsque deux adatoms se rencontrent sur la surface, il y a un recouvrement des sections efficaces comme le montre la figure 2.2, ce qui résulte en une diminution de la destruction du signal. La section efficace associée à un dimère est donc plus petite que celle associée à deux adatoms. Plus les adatoms croissent en des formes compactes plus la section efficace par atome est réduite. On peut calculer ces sections efficaces par un simple argument géométrique comme on le verra par la suite. (cf. § 2.1.11 page 39)



**Figure 2.2:** La taille de la section efficace associée à un adatome étant beaucoup plus grande que la place qu'il occupe réellement (un site de surface du Pd(100) si on suppose une croissance épitaxiale), il y a un recouvrement des sections efficaces lorsque plusieurs atomes se regroupent sur la surface.

### 2.1.5 Distribution uniforme et gaz de réseau (lattice gas)

Dans le cas d'une distribution uniforme des atomes sur la surface, on peut décrire la variation du signal d'hélium comme fonction du recouvrement avec une description phénoménologique simple [PC89]. L'amplitude  $A_s$  de diffraction de la surface non couverte est proportionnelle à l'aire (superficie) du substrat qui n'est pas perturbée par des défauts. Soit  $\sigma_1$  l'aire perturbée<sup>1</sup> par la présence d'un adatome.

Considérons maintenant un site quelconque: pour qu'il réfléchisse, il faut que tous ses  $\sigma_1$  plus proches voisins soient inoccupés. Or la probabilité pour que chacun de ces sites soit inoccupé est  $(1 - \theta)$  où  $\theta$  désigne le recouvrement en monocouche<sup>2</sup>. Ainsi la probabilité que l'aire associée à ce site contribue à  $A_s/A_0$  vaut  $(1 - \theta)^{\sigma_1}$ .

<sup>1</sup>En unité de  $\sigma_{Pd(100)}$  (sites de surface du Pd(100)).  $1 \sigma_{Pd(100)} = 7.56 \text{ \AA}^2$ .

<sup>2</sup>1 monocouche (en anglais : monolayer ML) = 1 ML =  $1.3 \cdot 10^{15} \text{ sites cm}^{-2}$

Comme nous avons choisi ce site au hasard, on peut facilement généraliser: tous les sites ont la même probabilité ce qui veut dire qu'en moyenne  $A_s/A_0 = (1 - \theta)^{\sigma_1}$ . On peut donc écrire

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{A_s}{A_0}\right)^2 = (1 - \theta)^{2\sigma_1} = (1 - \theta)^{\Sigma_a}. \quad (2.3)$$

où  $\Sigma_a = 2\sigma_1$  est défini comme la *section efficace atomique macroscopique* alors que  $\sigma_1$  est appelé *section efficace atomique microscopique ou quantique*<sup>3</sup>. Ce cas particulier où l'on peut calculer facilement la dépendance du signal avec le recouvrement, suppose explicitement une distribution aléatoire et uniforme des particules (dans le terme  $(1 - \theta)$ ). Dès que l'on a une mobilité quelconque associée à une interaction attractive entre les adsorbats, cette hypothèse n'est plus remplie et il faut décrire autrement le terme  $A_s/A_0$  de l'équation (2.2).

### 2.1.6 Cas général

En principe, il suffit de faire la liste de toutes les configurations possibles sur la surface, de les peser statistiquement et de calculer dans chaque cas la section efficace correspondante. L'équation (2.2) devient

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 - \sum_i n_i \sigma_i\right)^2 \quad (2.4)$$

où  $n_i$  décrit la densité de particules  $i$  (en particules par sites de surface) et  $\sigma_i$  décrit la section efficace microscopique associée à la particule  $i$ . Remarquons que cette formule est très générale et elle ne fixe pas encore précisément la description choisie.

### 2.1.7 Configurations locales

On peut choisir de décrire la distribution de particules en considérant pour chaque atome sa configuration locale, i.e. le nombre et la position de ses voisins<sup>4</sup>. Sur une surface (100) d'un cristal fcc, il y a huit voisins et par conséquent 256 configurations possibles. Si l'on groupe les configurations équivalentes par symétrie, il reste 51 configurations différentes les unes des autres. Cette description a l'avantage d'être exacte en ce sens qu'on n'a pas à faire de modèles en ce qui concerne la forme des structures créées, la connaissance des configurations locales et de leur population permet de décrire exactement, au travers de l'équation (2.4), le signal d'hélium. Par

<sup>3</sup>On voit que  $\sigma_1$  est associée à l'amplitude de l'onde diffractée alors que  $\Sigma_a$  est elle reliée à l'intensité de l'onde.

<sup>4</sup>La section efficace en nombre de sites de Pd(100), étant inférieure au nombre de ses voisins, cette description est valable.

exemple si l'on suppose une distribution aléatoire des particules sur les sites d'adsorption, on peut calculer le poids statistique de chacune des configurations ainsi créées par un raisonnement probabiliste. La section efficace associée  $\sigma_i$  associée à un atome dans la configuration  $i$  est calculée avec la méthode décrite au § 2.1.11. On vérifie en faisant le calcul que cette description est en accord parfait avec l'équation (2.3). Si cette description convient bien tant que l'on suppose une distribution aléatoire des particules, elle se complique lorsque l'on considère la mobilité de ces particules. En particulier la mobilité des particules plus grandes que l'atome isolé est difficile à décrire. En outre, l'image macroscopique n'est pas aisée à reconstruire à partir de la distribution de la configuration locale des adatoms.

### 2.1.8 Équations de bilan ("Rate equations")

C'est pour ces raisons qu'on a préféré choisir une description plus aisée à comprendre et à maîtriser, et même si elle est moins exacte (c'est-à-dire qu'elle exige des simplifications supplémentaires). Dans ce modèle, on suppose que les atomes peuvent se rencontrer et former de petits agrégats sur la surface. On compte les dimères, trimères, tétramères, ... ainsi créés et on attribue une section efficace à chaque type de  $i$ -mère. Une première simplification consiste à ne pas distinguer les isomères, et cela malgré le fait que deux isomères peuvent avoir des sections efficaces bien différentes suivant qu'ils ont une forme compacte ou non (voir figure 2.2). On leur attribue donc une section efficace moyenne, et l'intensité du signal d'hélium est calculée avec la formule (2.4), où les  $n_i$  décrivent l'abondance du  $i$ -mère et les  $\sigma_i$  la section efficace attribuée au  $i$ -mère.

Cette description probabiliste avec des équations de bilan est connue dans la littérature sous le nom de théorie de nucléation ou de théorie BCF (Burton, Cabrera, Frank) du nom de ceux qui l'ont initiée [BCF51], mais elle a été développée et utilisée par de nombreux auteurs [Ven73, LA78, Ven94] (et les références incluses). Nous allons dans la suite nous attacher à décrire une version de ces équations qui ont été utilisées dans ce travail, ainsi qu'à une discussion de leur validité, de leurs limites et de certaines modifications proposées. Un premier paragraphe décrit la partie statique de ces équations, c'est-à-dire ce qui concerne la déposition sans une mobilité due à l'énergie thermique des particules, et un second paragraphe sera consacré à la mobilité thermique des particules déposées sur la surface. Étant donné les températures auxquelles nous travaillons dans ces expériences (au-dessous et juste au-dessus de la mobilité de l'adatome) nous négligeons l'évaporation 2 et 3-dimensionnelle des atomes une fois condensés. Cette description présente des analogies mais aussi des différences avec la description qu'en fait par exemple Venables [Ven73] en raison des conditions de nucléation particulières dans lesquelles nous travaillons (faible température, faible recouvrement). Il s'agissait pour nous essentiellement de caractériser la réponse à l'hélium du système Ag sur Pd(100) pour une déposition à des énergies

thermiques (section efficace, stabilité des atomes à basse température, etc) avant d'y déposer des particules énergétiques.

### 2.1.9 Équations statiques

#### Mobilité actionnée par la proximité

On peut imaginer que la proximité des atomes modifie localement la barrière de potentiel, de sorte à permettre une mobilité facilitée pour un atome proche d'un autre atome ou d'une île. Ce type de phénomène a déjà été mis en évidence par Wang et Ehrlich dans le cas de la mobilité et de la condensation d'atomes en présence d'un agrégat [WE93a, WE93b]. Les équations décrites ci-dessous sont écrites pour tenir compte de ces phénomènes.

Le modèle considère que les atomes ne sont pas stables s'ils se déposent très proche d'un autre atome ou d'un agrégat préexistant. Un tel atome incident préférera se déplacer et former un dimère où augmenter la taille de l'agrégat. En d'autres mots, chaque particule sur la surface (atome, dimère, trimère, etc.) est entourée par une zone de capture formée de sites inoccupés<sup>5</sup>. Soit  $\alpha_i$  le nombre de ces sites autour d'une adparticule de  $i$  atomes, nous avons considéré quatre différents cas. La figure 2.3 illustre un trimère sur la surface et les différentes zones de captures possibles: a) sans mobilité (Equ. (2.5)) (type *lg*), ce qui est identique au gaz de réseau, b) zone de capture avec une mobilité de un site (la plus courte distance entre deux atomes)(Equ. (2.6)) (type *1c*), c) zone de capture avec une mobilité de un site (déplacement long) (Equ. (2.7)) (type *1l*), d) zone de capture de deux sites.(Equ. (2.8)) (type *2l*)

En langage mathématique cela se traduit par les équations suivantes:

$$\alpha_i = i + p_i \quad (2.5)$$

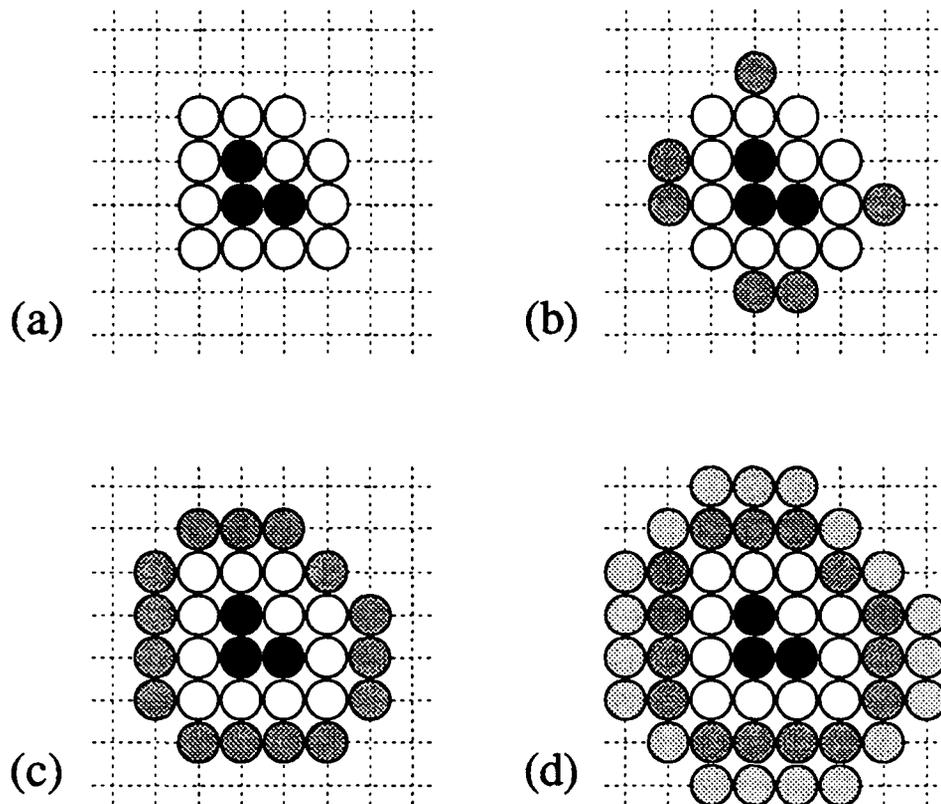
$$\alpha_i = i + p_i + m_{1i}(\text{court}) \quad (2.6)$$

$$\alpha_i = i + p_i + m_{1i}(\text{long}) \quad (2.7)$$

$$\alpha_i = i + p_i + m_{1i} + m_{2i} \quad (2.8)$$

où  $p_i$  est le nombre de sites adjacents à la particule et  $m_{1i}$  et  $m_{2i}$  les nombres de sites dans la seconde et troisième couche autour de la particule. On considère

<sup>5</sup>Il faut noter la différence qu'il y a entre les zones de captures que l'on introduit ici et celles qui sont généralement introduites dans les équations de nucléation et de croissance [Ven73, LA78]. Les zones de captures ici sont dues à une mobilité d'un autre type que la simple diffusion des adatoms sur les terrasses, alors que dans le cas des équations de nucléation et de croissance, elles sont le résultat de la variation de densité des adatoms proches des îles. Les îles sur-critiques capturent plus d'adatoms qu'elles n'en laissent échapper, ce qui se traduit par une inhomogénéité de la densité d'atomes. L'extension de l'inhomogénéité, calculée en résolvant une équation de diffusion au bord des îles avec des conditions aux bords, est également appelée zone de capture.



**Figure 2.3:** Vue d'un trimère et de ses sites voisins avec différentes zones de capture: a) sans mobilité, ce qui est identique au gaz de réseau (type  $lg$ ), b) zone de capture avec une mobilité de un site (déplacement court) (type  $1c$ ), c) zone de capture avec une mobilité de un site (déplacement long) (type  $1l$ ), d) zone de capture de deux sites (type  $2l$ ).

que l'on dépose des atomes d'une manière aléatoire sur l'échantillon à un flux de  $R = \frac{d\theta}{dt} = \text{const.}$ . La variation avec le temps de la densité  $n_i$  <sup>6</sup> de  $i$ -mères s'écrit avec un terme source  $s_i$  et un terme puits, qui décrivent la création et la destruction des  $i$ -mères. La création d'un  $i$ -mère résulte de la capture d'un atome incident par un  $(i-1)$ -mère. On réalise facilement que le terme puits pour le  $i$ -mère est en même temps le terme source pour le  $(i+1)$ -mère. On a donc

$$\frac{dn_i}{dt} = s_i - s_{i+1} \quad (2.9)$$

où les termes sources peuvent être décrits comme le produit de la probabilité de présence d'un  $(i-1)$ -mère (qui dans notre cas est égal à la densité des  $(i-1)$ -mère) par la probabilité qu'un atome soit déposé sur un site (ici le flux incident  $R$ )

$$s_i = \alpha_{i-1} n_{i-1} R, \quad i \geq 2 \quad (2.10)$$

$$s_1 = R - \sum_{i \geq 2} s_i \quad (2.11)$$

Enfin on a que le recouvrement  $\theta$  vaut

$$\theta = \sum_i i n_i \quad (2.12)$$

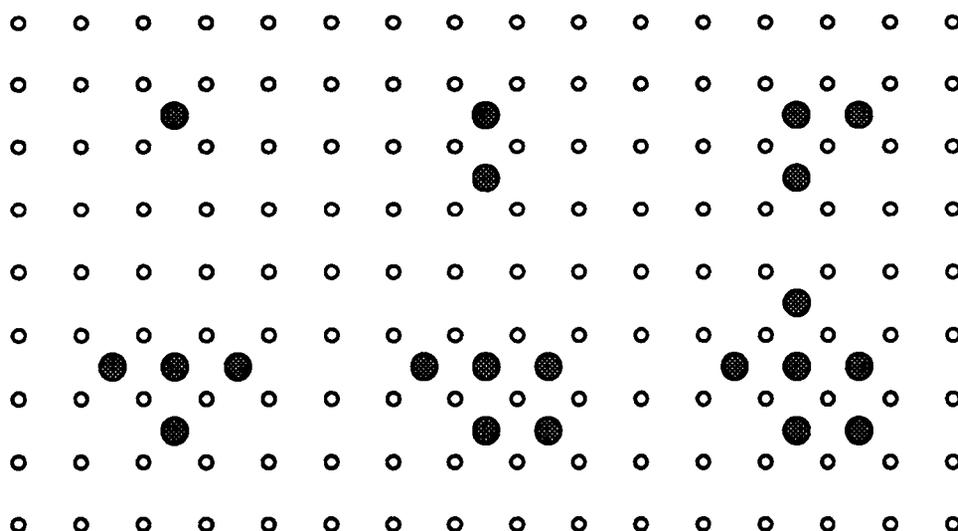
Remarquons que si des atomes sont capturés plus loin que les voisins immédiats de l'agrégat, ce qui signifie qu'ils ont une certaine mobilité sur la surface, alors le recouvrement n'est plus uniforme en  $\theta$  (atomes). Toutefois les  $i$ -mères sont eux isotropement distribués. Ceci est essentiel pour toute la description probabiliste; en effet l'association entre la probabilité de présence d'un  $i$ -mère avec la densité  $n_i$  des  $i$ -mères que nous avons faite dans l'équation (2.10) est une conséquence directe de ce fait.

Nous avons donc une série d'équations différentielles couplées que nous allons résoudre numériquement. On peut à priori choisir de tronquer cette série à un  $i_{max}$  quelconque, cela ne dépend que du calculateur à disposition; toutefois dans le cadre de nos mesures, le signal d'hélium est beaucoup plus sensible aux petites structures et nous allons nous limiter à de faibles recouvrements de sorte à rester dans un domaine où ces petites structures existent. Par ailleurs ceci nous permet de garantir une certaine univocité dans l'interprétation, car avec des recouvrements plus élevés, le nombre de mécanismes qui interviennent croît et l'information contenue dans la décroissance du signal d'hélium n'est pas suffisante pour se faire une image précise de tous les phénomènes en jeu.  $i_{max} = 6$  s'est révélé être une bonne limite dans notre cas.

---

<sup>6</sup>Les unités de  $n_i$  sont en particules par sites de surface, c'est-à-dire que l'on compte le nombre de  $i$ -mères et non le nombre d'atomes qui le composent. (Un trimère pour cent sites de surface aura un recouvrement  $\theta = 0.03$  mais une densité  $n_3 = 0.01$ .)

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné précédemment le modèle ignore les différences entre les isomères. Il nous faut choisir une configuration moyenne qui servira de base aux calculs des sections efficaces ainsi qu'à la détermination des zones de captures. La figure 2.4 donne les formes adoptées pour le dimère jusqu'à l'hexamère. Le choix de ces apparences typiques s'est fait en évitant volontairement les structures trop compactes ou trop linéaires. Ce choix parfaitement arbitraire va se révéler, comme on va le voir dans la suite, une approximation suffisante de la réalité. La



**Figure 2.4:** Formes choisies pour le dimère jusqu'à l'hexamère, auxquelles on assimile une section efficace ainsi que des zones de capture typiques pour l'isomère en question.

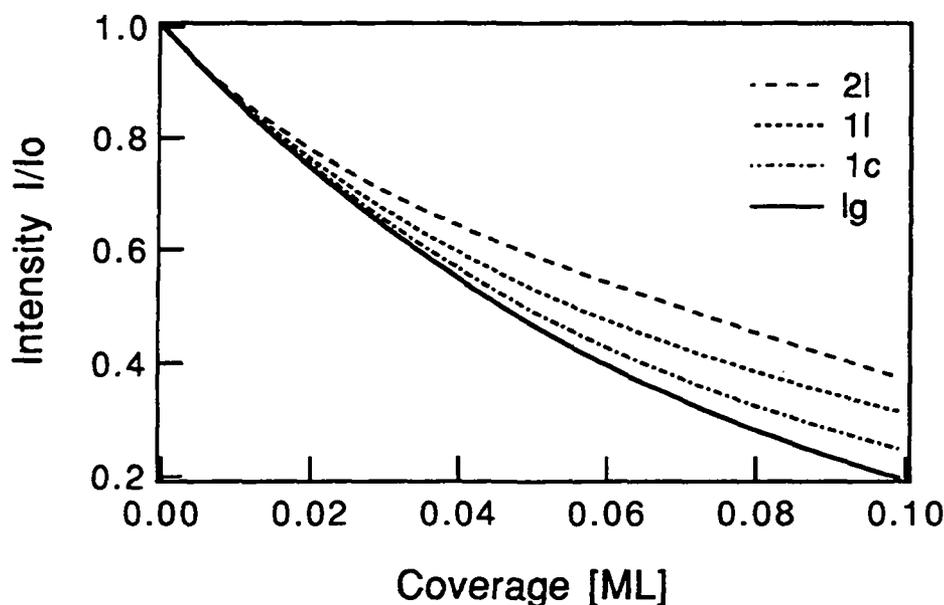
table 2.1 donne les valeurs des  $\alpha_i$  pour les structures présentées dans la figure 2.4.

	(lg)	(1c)	(1l)	(2l)
$\alpha_1$	9	13	21	37
$\alpha_2$	12	18	26	44
$\alpha_3$	15	21	30	49
$\alpha_4$	18	25	34	54
$\alpha_5$	19	27	36	57
$\alpha_6$	22	28	39	60

**Table 2.1:** Les zones de captures  $\alpha_i$  correspondants aux i-mères de la figure 2.4

Les équations sont résolues numériquement avec un flux discret de  $dR = 5.10^{-5}$  monocouche par pas. Une réduction additionnelle de l'incrément du recouvrement ne modifie pas la distribution finale de la taille des agrégats. La figure 2.5 montre le résultat de ce calcul pour les quatre cas discutés plus haut (cf. fig. 2.3). On constate que le modèle donne des formes différentes aux courbes de déposition en fonction

du type de zones de capture que l'on utilise. Une confrontation avec l'expérience va nous permettre de décider quelle est la meilleure description des zones de capture.

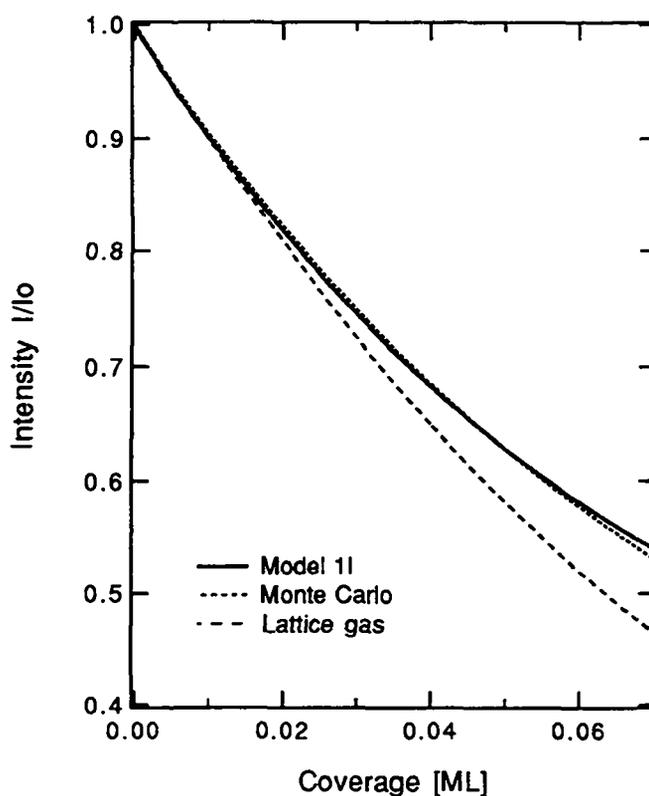


**Figure 2.5:** L'intensité du signal d'hélium en fonction du recouvrement calculée pour les différentes zones de capture: a) sans mobilité, ce qui est identique au gaz de réseau (type *lg*), b) zone de capture avec une mobilité de un site (déplacement court) (type *1c*), c) zone de capture avec une mobilité de un site (déplacement long) (type *1l*), d) zone de capture de deux sites (type *2l*). La section efficace pour un adatome d'argent isolé est de  $\Sigma_a = 14.4 \sigma_{Pd(100)}$ .

### Test du modèle par un calcul Monte-Carlo

La validité des hypothèses que nous avons faites plus haut sur la forme des agrégats dans ce modèle ont été testées à l'aide d'un calcul de type Monte-Carlo. Dans ce calcul, on dépose de manière aléatoire des atomes sur un réseau carré, une fois l'atome déposé on cherche dans le voisinage de celui-ci si il se trouvait déjà un atome ou un îlot. Si ce n'est pas le cas, l'atome reste immobile alors que dans le cas contraire, il se déplace vers la particule préexistante. On peut varier à l'envi le voisinage que l'on considère de sorte à utiliser les mêmes zones de capture que dans le modèle précédent. Le calcul du signal d'hélium se fait en utilisant le modèle dit des *configurations locales* (cf. § 2.1.7). La comparaison entre le modèle et le calcul Monte-Carlo prouve la validité du modèle, dans sa capacité à décrire la variation du signal en fonction du recouvrement pour une certaine dimension de la zone de capture. Il va sans dire que le modèle est beaucoup plus rapide et permet ainsi

de faire des ajustages sur les mesures expérimentales ce qui serait difficile pour le Monte-Carlo. La figure 2.6 montre la comparaison entre les deux calculs. On voit que l'accord est excellent. On peut donc estimer que le modèle décrit avec une très bonne précision l'effet sur le signal d'une *mobilité actionnée par la proximité*. Par ailleurs on vérifie aussi que le choix de la zone de capture de type *lg* où les atomes incidents ne sont capturés que s'ils sont des voisins immédiats de la particule, i.e. où il n'y a pas de mobilité donne un résultat identique à celui du gaz de réseau (Equ. (2.3)).



**Figure 2.6:** Comparaison entre le signal d'hélium calculé par le modèle et un calcul de type Monte-Carlo utilisant les mêmes zones de captures. a) Dans les deux cas on a utilisé des zones de capture de type *1l*, b) Comparaison entre le modèle avec les zones de capture de type *lg* et l'équation (2.3)

Les modèles statiques ont été appliqués avec succès pour décrire les dépôts à basse température du substrat où il n'y a pas de mobilité des atomes à longue distance. Ceci est l'objet du § 4.3. Pour décrire les situations où il y a une mobilité des atomes, il est nécessaire d'introduire des équations dynamiques comme nous allons le faire dans le prochain paragraphe.

### 2.1.10 Équations dynamiques

L'importance que revêt la distribution aléatoire des agrégats, tels qu'on les décrit dans ce modèle a déjà été soulignée dans un paragraphe précédent. Il faut également appuyer son importance dès que l'on s'intéresse à décrire le mouvement et l'agrégation des petites particules sur la surface. La description probabiliste nécessite un constant recours à des probabilités de présence des particules, qui seraient difficiles à calculer si l'on n'avait pas une distribution aléatoire des particules. C'est donc sur cette notion ainsi que sur l'étude d'une marche aléatoire (*random walk*) que nous allons nous baser pour développer ce qui suit.

#### Marche quantifiée ou diffusion libre

Une surface d'un monocristal parfait forme un potentiel périodique pour une particule qui vient s'y adsorber. Son mouvement sera bien évidemment marqué fortement par la périodicité du potentiel. Dans ce premier cas on peut décrire le mouvement de la particule avec le modèle de la marche aléatoire. Une particule se comporte un peu comme un marin saoul au milieu de la place qui veut rentrer à son bateau mais sa marche est un peu hasardeuse. Après avoir fait un pas en avant, il a autant de chance d'en faire un vers l'arrière, vers la gauche ou la droite, que d'en refaire un vers l'avant. La marche d'une particule soumise à un potentiel important, comparé à son énergie cinétique dans le plan de la surface, a pour conséquence que la particule est piégée dans un puits de potentiel suffisamment longtemps pour qu'elle *oublie* la direction d'où elle venait. Elle va osciller un certain temps dans le puits de potentiel puis, au hasard de la distribution de Boltzmann, acquérir une fois une énergie suffisante pour faire un nouveau pas.

Toutefois on peut imaginer que pour une particule ayant une forte énergie translationnelle ou encore une énergie thermique importante, que ce potentiel ait une influence plus faible sur son déplacement. En effet lorsque la particule, n'est plus piégée dans un puits de potentiel pendant un temps grand par rapport au temps que dure son déplacement d'un site à l'autre, elle ne perd pas la mémoire de sa direction et le mécanisme de diffusion pourrait être d'un autre type [MB92]. Ce type de diffusion cependant ne peut avoir lieu que pour des températures élevées du substrat, ce qui n'est pas le cas de nos mesures.

#### Description des collisions entre les particules

Comme pour les équations statiques, les équations dynamiques vont se résumer à une série d'équations différentielles couplées. Dans un souci de clarté, nous allons nous attacher à décrire l'équation régissant l'existence du dimère avant de généraliser

cela à toutes les particules. Pour une description plus complète on peut se référer au livre de Lewis et Anderson [LA78].

En plus des termes sources et puits que nous avons décrits précédemment, les dimères peuvent être créés par la rencontre de deux adatoms qui peuvent se déplacer sur la surface. En fait on décrit la création de dimères par un terme qui en première approximation est environ égal à  $\nu_1 n_1^2$  où  $\nu_1$  est la fréquence de sauts de l'adatome et  $n_1$  est la probabilité de présence de ce même adatome. En effet, la probabilité qu'un adatome fasse un saut par unité de temps vaut  $\nu_1 n_1$ <sup>7</sup> et la probabilité qu'il a de trouver un adatome sur ce nouveau site vaut  $n_1$  ce qui démontre le terme de création de dimère par unité de temps.

Si l'on considère que seul l'adatome est mobile alors le seul moyen de détruire un dimère par un mécanisme de diffusion est de créer un trimère, la probabilité par unité de temps pour cet événement vaut, par analogie à ce qui a été fait plus haut,  $\nu_1 n_1 n_2$ . On peut encore considérer la mobilité d'autres particules sur la surface ce qui conduit à des termes du type  $\nu_j n_j n_2$  si c'est les autres particules qui bougent ( $\nu_j$  étant la fréquence de saut du j-mère) et  $\nu_2 n_2 n_k$  si c'est le dimère qui bouge. Enfin il peut aussi y avoir une dissociation des dimères pour créer deux monomères, ce qui entrerait dans les équations sous forme d'un terme  $n_2/\tau_{v2}$  où  $\tau_{v2}$  est le temps de vie moyen d'un dimère sur la surface avant de se désintégrer. Il est clair qu'à ce terme on doit ajouter son équivalent qui produit un dimère par évaporation d'un trimère  $n_3/\tau_{v3}$ . Ainsi en connaissant tous les termes on peut écrire l'équation d'existence du dimère.

$$\frac{dn_2}{dt} = s_2 - s_3 + \nu_1 n_1^2 - \sum_j \nu_j n_j n_2 - \sum_k \nu_2 n_2 n_k - \frac{n_2}{\tau_{v2}} + \frac{n_3}{\tau_{v3}} \quad (2.13)$$

Il est facile de généraliser cela à toutes les tailles.

Il est temps maintenant de discuter les hypothèses implicites qui sont faites dans ce modèle:

- Les particules sont placées sur un réseau bi-dimensionnel et occupent toutes un seul site. Pour tout ce qui concerne les équations dynamiques, on ne tient pas compte de la taille plus étendue d'un hexamère que d'un atome. Qui plus est, les zones de captures ne sont pas décrites non plus. Dans la limite d'une forte dilution, cette hypothèse est réaliste, mais pour de faibles mobilités et donc plus de particules avec des zones de captures importantes, ce modèle doit faillir.
- Le système est un système qui ne se souvient pas de son histoire. En fait dans notre description, une particule qui était auparavant sur un site  $\beta$  et qui a fait un saut ne se souvient même plus qu'elle a laissé ce site inoccupé. Au prochain

---

<sup>7</sup>Nous verrons plus tard que cette approximation a des limites mais dans un premier temps elle permet de bien comprendre les mécanismes décrits par ces équations couplées.

saut elle considérera qu'elle a une chance  $n_j$  d'y trouver une particule  $j$ , ce qui n'est clairement pas le cas.

- La surface modélisée est une surface idéale et ne tient pas compte des défauts structuraux d'une surface réelle (principalement des marches). Quand la mobilité est élevée, le mode de croissance peut changer considérablement dû à la présence de ce type de défauts [HBBK93].

Après une approche pragmatique de la question, il semble bon de formaliser un peu le problème pour avoir une description plus précise du phénomène simulé.

Une bonne approche consiste à introduire une description en *temps de vie* des particules. On peut définir le temps de vie moyen  $\tau_{ij}$  pour une particule  $i$  se promenant sur la surface avant de rencontrer une particule de type  $j$

$$\tau_{ij} = \frac{\text{Nombre de sites moyen qu'il faut visiter pour trouver un } j}{\text{Nombre de sites moyen qu'un } i \text{ visite par unite de temps}} \quad (2.14)$$

Avant de se pencher plus en détail sur le calcul du temps moyen  $\tau_{ij}$ , nous allons écrire les équations probabilistes dans ce nouveau formalisme.

La variation du nombre de particules  $i$  sur la surface s'écrit, en suivant le même formalisme présenté plus haut

$$\frac{dn_i}{dt} = s_i - s_{i+1} + \sum_j \sum_{k=i-j} \frac{n_j}{\tau_{jk}} - \sum_j \sum_k (\delta_{ij} + \delta_{ik}) \frac{n_j}{\tau_{jk}} - \frac{n_i}{\tau_{vi}} + \frac{n_{i+1}}{\tau_{v(i+1)}} + \delta_{1i} \sum_j \frac{n_j}{\tau_{vj}}. \quad (2.15)$$

On se rapporte aisément à l'équation (2.13) en considérant que l'on avait alors défini  $\tau_{ij} = 1/(\nu_i n_j)$ . Comme pour les équations statiques nous nous sommes limités à un  $i_{max} = 6$  et pour tenir compte de la conservation des particules plus grandes, nous avons appelé îles tout ce qui avait une taille supérieure à six. L'équation décrivant le nombre d'îles est

$$\frac{dn_{iles}}{dt} = s_{i_{max}+1} + \sum_j \sum_{k>i_{max}-j} \frac{n_j}{\tau_{jk}} \quad (2.16)$$

(il n'y a pas d'évaporation depuis les îles car on considère que le noyau critique est atteint) et le recouvrement d'atomes attachés aux îles

$$\frac{d\theta_{iles}}{dt} = s_{i_{max}+1} (i_{max} + 1) + \sum_j \sum_{k>i_{max}-j} \frac{n_j}{\tau_{jk}} (j + k) \quad (2.17)$$

on peut maintenant calculer la taille moyenne des îles en divisant le recouvrement d'atomes attachés aux îles par le nombre d'îles

$$l_{iles} = \frac{\theta_{iles}}{n_{iles}}. \quad (2.18)$$

### Diffusion des particules vers les marches

Sur une surface métallique, les marches sont dues au défaut d'alignement lors du polissage mécanique de l'échantillon et sont donc inévitables. La quantité de marches dépend de la précision du travail du préparateur de l'échantillon et du type de cristal étudié, mais une distance moyenne de plus de 1000 Å entre les marches (soit environ 300 distances interatomiques) sont déjà des exceptions. La diffusion des atomes vers les marches et leur condensation le long de ces marches est un système qui a déjà été étudié pour d'autres systèmes (voir par exemple [HBBK93]). Dans le cas du Cu/Pd(100) curieusement, il ne semble y avoir quasi aucune condensation vers les marches [Hah94]. Quoi qu'il en soit c'est un phénomène qu'il nous faut décrire car, s'il a lieu, il peut devenir important à haute mobilité en particulier.

La diffusion et la condensation le long des marches est un problème à une dimension que l'on peut résoudre en considérant que les marches ont une certaine densité de probabilité de présence  $\theta_m$

$$\theta_m = \frac{\text{Nombre de sites du type marche}}{\text{Nombre de sites d'adsorption}} \quad (2.19)$$

et qu'elles sont distribuées d'une manière uniforme (aléatoire). Comme on est à une dimension, la fréquence de saut doit être divisée par deux.<sup>8</sup> Le nombre d'atomes condensant le long des marches peut donc s'écrire

$$\frac{dn_m}{dt} = \sum_k \frac{n_k}{\tau_{km}} k \quad (2.20)$$

(on néglige l'évaporation des atomes depuis les marches) où  $\tau_{km}$  est le temps de vie d'une particule  $k$  par rapport à ce phénomène et est égal à

$$\tau_{km} = \frac{\text{Nombre de sites moyen entre deux marches}}{\text{Nombre de sites que } k \text{ visite par unite de temps}} \quad (2.21)$$

$$= \frac{2}{\nu_k \theta_m}, \quad (\text{en première approximation}) \quad (2.22)$$

L'équation (2.15) devient

$$\frac{dn_i}{dt} = s_i - s_{i+1} + \sum_j \sum_{k=i-j} \frac{n_i}{\tau_{ij}} - \sum_j \sum_k (\delta_{ij} + \delta_{ik}) \frac{n_j}{\tau_{jk}} - \frac{n_i}{\tau_{vi}} + \frac{n_{i+1}}{\tau_{v(i+1)}} - \frac{n_i}{\tau_{im}} + \delta_{1j} \sum_j \frac{n_j}{\tau_{vj}} \quad (2.23)$$

<sup>8</sup>Comme on suppose avoir une mobilité équivalente dans les deux directions perpendiculaires (à deux dimensions), la projection le long d'une de ces directions ne manifeste en moyenne que la moitié de la fréquence initiale.

### Le problème des zones de capture

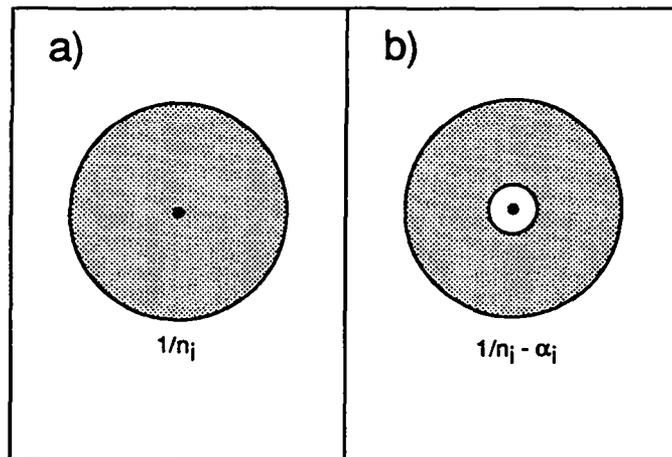
Ainsi que nous l'avons déjà mentionné précédemment, chaque particule occupe un seul site dans la description que nous avons adoptée; ce qui n'est clairement pas le cas. La dimension associée à une particule de taille  $i$  est comme nous l'avons vu (voir § 2.1.9 et note 5) la zone de capture  $\alpha_i$ .

L'introduction des zones de capture comme cela a été fait pour les équations statiques (voir § 2.1.9) ne peut pas se faire d'une manière aussi simple qu'auparavant. En effet la méthode qui consisterait à multiplier par  $\alpha_j$  les termes de collision, serait incorrecte étant donné que cela reviendrait à supposer une distribution aléatoire de ces sites. Or ce n'est pas le cas car ces zones de capture sont localisées autour des particules  $j$ . Pour une mobilité grande, la description sans les zones de capture est même certainement plus réaliste. A basse mobilité, la distance moyenne entre les particules diminue et l'effet des zones de capture devient plus sensible. Il faut trouver un moyen de tenir compte de la localisation des zones de capture. La description en temps de vie de permet de donner une réponse simple à ce problème.

La définition du temps de vie moyen que nous avons donnée (Equ. (2.14)), contient le *nombre de sites moyens qu'il faut visiter pour trouver une particule  $j$*  estimé à  $1/n_j$ . Il suffit de soustraire  $\alpha_j$  de cette valeur (où  $\alpha_j$  est la zone de capture de la particule  $j$  c.f. Equ.(2.5) et suivantes), ainsi le *nombre moyen de sites  $\langle N_j \rangle$  par particule  $j$*  vaut

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{n_j} - \alpha_j. \quad (2.24)$$

La figure 2.7 montre la correction qui est obtenue par ce terme. De cette façon



**Figure 2.7:** Correction apportée en introduisant les zones de capture. Nombre moyen de sites par  $i$ -mère: a) sans correction et b) avec correction. On voit que la correction devient négligeable à bas recouvrement (i.e. lorsque  $1/n_i$  est grand).

on tient compte de la répartition aléatoire des particules  $j$  et simultanément de

la localisation des zones de captures. Le paragraphe § 4.4.1 montre l'effet que ces corrections ont sur la description des résultats expérimentaux. Maintenant que nous avons explicité le *nombre de sites par particules*  $j$  intervenant dans la définition du temps de vie  $\tau_{ij}$ , il nous reste à nous attaquer au dénominateur de la définition (Equ. (2.14)), ce que nous allons faire au paragraphe suivant.

### Marche au hasard et mémoire du système

Un système comme le nôtre a-t-il une mémoire, c'est-à-dire est-ce que l'on peut à chaque moment de son existence le décrire avec une description statistique. La réponse à ce problème dépend fortement des conditions dans lesquelles se passent les phénomènes étudiés. Il y a des termes dans les équations d'existence des particules qui n'ont pas de mémoire. Si par exemple, on considère le terme qui décrit la mobilité des dimères vers des monomères. On voit aisément que ceci est un système sans mémoire, car la mobilité des monomères étant plus importante que celle des dimères, le dimère qui bouge se trouve dans un environnement toujours nouveau qu'il ne connaît pas. Par contre le cas inverse a lui plus de mémoire, étant donné que le monomère se déplace dans un environnement presque figé. Au tout début de son existence, il va visiter quasi à chaque saut un nouveau site, alors que plus tard il aura une grande chance de retomber sur un site qu'il a déjà visité par le passé. Dans ce cas, l'évaluation du temps de vie  $\tau_{ij}$  passe par la connaissance du *nombre de sites visités par unité de temps* (Equ. (2.14)). On travaille donc avec les hypothèses suivantes:

- Seule la particule  $i$  est mobile, la particule  $j$  est immobile.
- Il n'y a pas de terme source pour la particule  $j$ .

Ce qui revient à exiger un système statique pour les particules  $j$ . Dans ce cas, on peut se ramener à la description d'une particule sur un réseau à deux dimensions effectuant une marche au hasard.

C'est un problème qui est étudié dans la littérature [ET60, MW65] étant donné son importance dans de nombreux domaines de la physique. Le problème qui nous intéresse consiste à savoir le nombre moyen de sites différents visités  $N_v$  après avoir effectué un nombre de sauts  $N_s$ . Ce problème n'a pas de solution analytique simple pour tout  $N_s$ . Pour une et trois dimensions, Montroll et Weiss [MW65] donnent un développement limité qui décrit  $N_v$  comme fonction de  $N_s$ , mais rien de tel n'est donné pour le cas bi-dimensionnel. Seule la valeur asymptotique est proposée

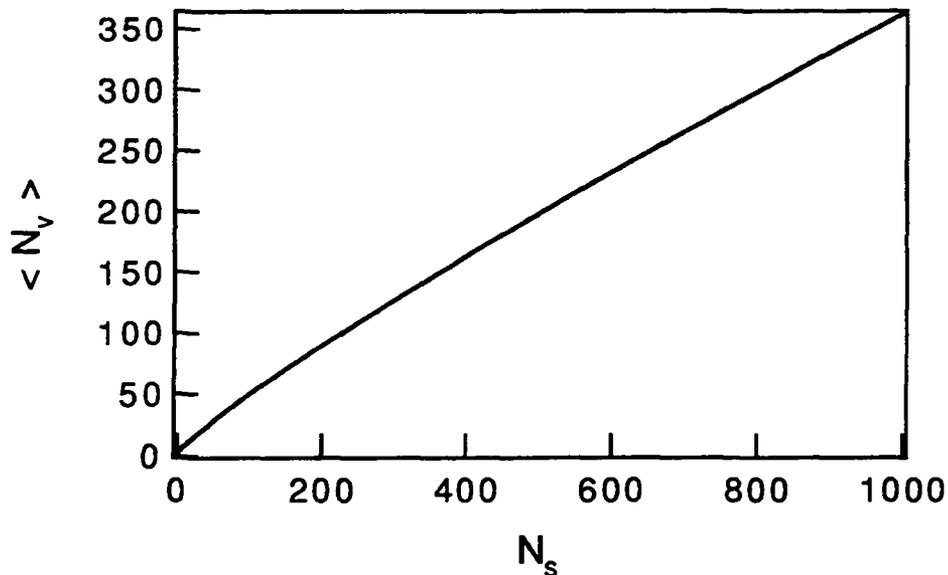
$$\lim_{N_s \rightarrow \infty} \langle N_v \rangle \sim \frac{\pi N_s}{\ln N_s}. \quad (2.25)$$

Un moyen relativement simple de calculer la fonction  $\langle N_v \rangle (N_s)$  consiste à la simuler avec un programme Monte-Carlo, c'est ce que nous avons fait. Une statistique suffisante nous assure une certaine précision du calcul. Ce calcul a été fait

sur un réseau de  $400 \times 400$  sites où nous avons laissé une particule faire 1000 sauts. A chaque pas on compte le nombre de sites visités. L'expérience a été renouvelée un million de fois. La figure 2.8 donne le résultat de ce calcul. On peut définir la fonction

$$f_v = \frac{\langle N_v \rangle - 1}{N_s} \quad (2.26)$$

de telle sorte que le nombre de sites moyen *nouvellement* visités après  $N_s$  sauts soit égal à  $N_s f_v$ . Ainsi toute la correction est contenue dans la fonction  $f_v$ .



**Figure 2.8:** Le nombre moyen de sites différents visités  $N_v$ , en fonction du nombre de sauts  $N_s$  faits par une particule suivant une marche au hasard à deux dimensions.

Pour une certaine particule  $i$  fraîchement déposée, le *nombre de sites moyen qu'elle aura visité par unité de temps* peut s'écrire  $\nu_i f_v(\nu_i t')$ . Ainsi pour cette même particule le temps de vie avant de rencontrer une particule  $j$  vaut (Equ. (2.14) et (2.24))

$$\tau_{ij} = \left( \frac{1}{n_j} - \alpha_j \right) \frac{1}{\nu_i f_v(\nu_i t')} \quad (2.27)$$

Nous avons maintenant une description précise du temps de vie d'une particule. Mais il convient mettre un bémol à cette constatation. S'il est vrai que la description du temps de vie est plus précise que précédemment, ce qui pose problème en revanche, c'est les hypothèses qu'elle présuppose.

Le temps de vie d'une particule dépend donc explicitement du temps. Or ceci est très ennuyant étant donné que toutes les particules ne sont pas déposées simultanément sur l'échantillon. Dans tous les cas cela n'a pas tellement d'importance, car lors de la déposition de toute manière la deuxième hypothèse de ce modèle est

violée. Une description exacte de la déposition prenant en compte la mémoire du système n'est pas possible de cette façon.

L'autre problème de cette description tient dans première hypothèse du modèle. Il est clair que la collision du monomère avec un autre monomère par exemple est aussi marqué par l'histoire du système, mais il ne satisfait clairement pas cette hypothèse. Comment décrire ce qu'il se passe? Là également la description de notre système ne peut être complètement cohérente avec ce modèle. Nous devons donc veiller à appliquer ces corrections de manière restrictive pour ne pas risquer de se trouver hors des hypothèses de validité du modèle. Nous touchons ici à la limite du modèle des équations probabilistes telles que nous les avons introduites. Remarquons qu'un calcul Monte-Carlo n'est pas en bute aux mêmes problèmes, par contre l'effort de calcul qu'il exige est bien plus considérable et il n'est que difficilement envisageable de faire des ajustages sur des données expérimentales avec une telle méthode.

Nous avons par conséquent choisi de n'*enclencher* la mémoire du système qu'à partir de la fin de la déposition et seulement pour des collisions entre une particule très mobile et une seconde que l'on peut considérer comme immobile<sup>9</sup>. Ainsi nous sommes certains de sous-évaluer la correction apportée aux dépouillement des résultats. Une comparaison avec des dépouillements faits sans ces corrections nous permettra alors d'en évaluer l'importance.

Tout le formalisme développé dans ci-dessus a été utilisé avec succès pour analyser les premiers pas de la nucléation de l'Ag/Pd(100). La description des mesures et des résultats est faite au § 4.4.

### 2.1.11 Calcul de la section efficace

Pour calculer les sections efficaces associées à chaque particule ou chaque configuration, nous nous sommes placés dans le cadre du modèle du *recouvrement géométrique* des sections efficaces microscopiques:

*L'atténuation du signal d'hélium dû à  $N$  défauts ponctuels de section efficace  $\sigma$ , s'obtient en superposant géométriquement  $N$  sections efficaces  $\sigma$  centrées à l'emplacement du défaut ponctuel.*

Il est clair que ceci est un modèle, la réalité étant décrite par l'extension de la perturbation du potentiel. Ce faisant, on néglige le changement de polarisabilité dû à la présence d'autres adsorbats. Ce principe de superposition est en accord avec les calculs de Yinnon et al. [YKG<sup>+</sup>88] pour le cas des lacunes de surface et a été utilisé avec succès dans de nombreux cas [PC89].

Ce modèle à été critiqué par deux travaux théoriques récents, dans lesquels l'interaction de He avec deux molécules de CO adsorbées sur du Pt(111) [Pet92] et deux

---

<sup>9</sup>Ainsi le monomère a une mémoire si l'on considère ses collisions avec des particules plus grandes, mais n'a pas de mémoire si l'on regarde les collisions qu'il fait avec d'autres monomères.

lacunes de surface [PC93] est calculée et comparée à celle calculée par recouvrement géométrique. Les sections efficaces diffèrent de 10% et, contrairement à ce qui se passe avec le principe de superposition, la section efficace théorique n'est pas une fonction monotone de la distance entre les défauts: elle présente un maximum à courte distance. Le modèle sous estime donc la section efficace à courte distance. Pour une analyse plus précise, ce type de correction pourrait être introduit dans le calcul. Nous nous sommes cependant contentés de l'approximation à cause de la simplicité que présentent les calculs, du nombre de résultats qui ont déjà été obtenus par cette méthode et des autres approximations que présente notre modèle.

La figure 2.9 montre la section efficace associée à plusieurs particules, ce sont celles représentées sur la figure 2.4 à la page 29.

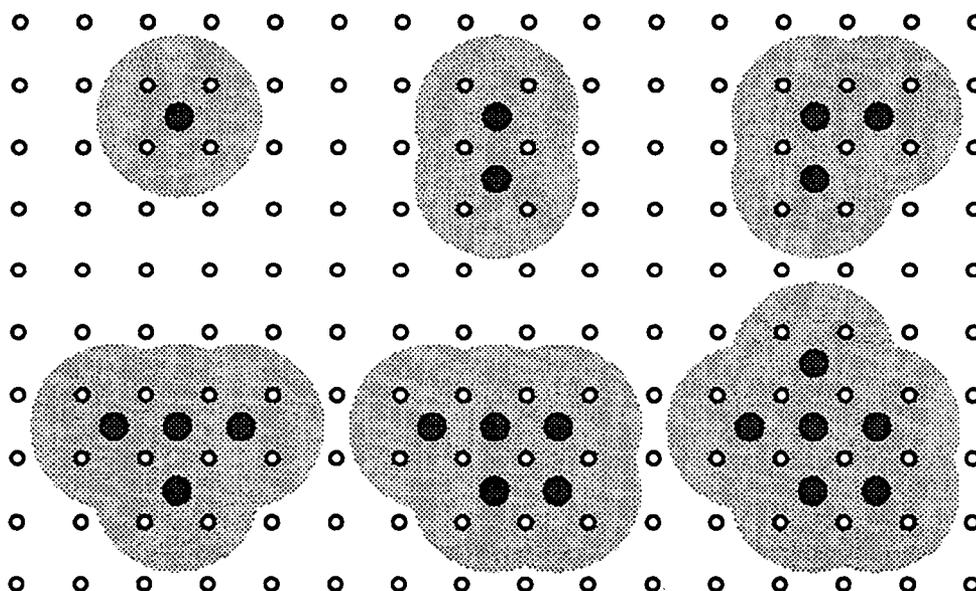


Figure 2.9: Le calcul de la section efficace d'une particule se fait par le recouvrement de la section efficace associée à chaque atome

L'évaluation de cette section efficace a été faite numériquement en utilisant un maillage suffisamment fin pour obtenir une bonne précision. Pour chaque point du maillage, on cherche à savoir s'il est couvert ou non par la section efficace d'un des atomes de la particule considérée.

On voit facilement que le recouvrement doit dépendre de la dimension de la section efficace atomique. La figure 2.10 montre cette dépendance pour diverses particules. Dans l'évaluation des résultats, il nous faudra tenir compte de cette dépendance pour la détermination de la section efficace atomique.

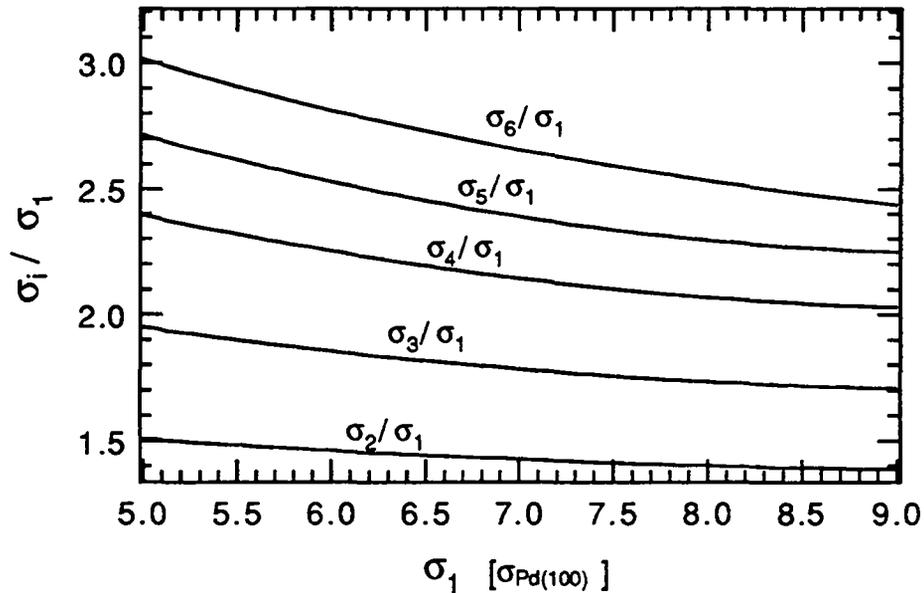


Figure 2.10: Section efficace des 1 à 6-mère décrits au § 2.1.9 (Fig. 2.4) en fonction de la valeur de la section efficace atomique.

### 2.1.12 Simulations

Armés de tout ce bagage mathématique nous pouvons calculer la distribution en taille des particules pour différentes fréquences de saut. La figure 2.11 dépeint le résultat de ces simulations pour a)  $\nu_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ , b)  $\nu_1 = 1 \text{ s}^{-1}$  et c)  $\nu_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ , toutes les autres fréquences étant nulles ( $\nu_i = 0$  pour  $i \geq 2$ ). Le flux incident est fixé à  $R = 1.10^{-3} \text{ MLs}^{-1}$ . L'intensité du jet spéculaire réfléchi est également montré pour les trois simulations.

On voit apparaître un certain nombre de caractéristiques:

- Le temps de vie des adatoms dépend du taux de couverture et de la fréquence de saut  $\nu_1$ . Cependant on observe une décroissance similaire de  $I/I_0(\theta)$  à un taux de recouvrement très faible (jusqu'à 0.7% ML) à cause de la grande dilution des atomes. La section efficace effective à très bas recouvrement est la même dans tous les cas, c'est la section efficace atomique.
- Lorsque le recouvrement augmente, le temps de vie de l'adatom est fortement réduit et des agrégats sont formés. Ceci infléchit le signal d'hélium vers une pente de moindre importance. Cet effet dépend fortement de la température et concorde avec les mesures. (cf. Fig. 4.15 b,c,d)
- L'importance du rôle joué par les marches dépend également fortement de la température. Lorsque  $\nu \gg 1$  une part significative des atomes condense sur les marches.

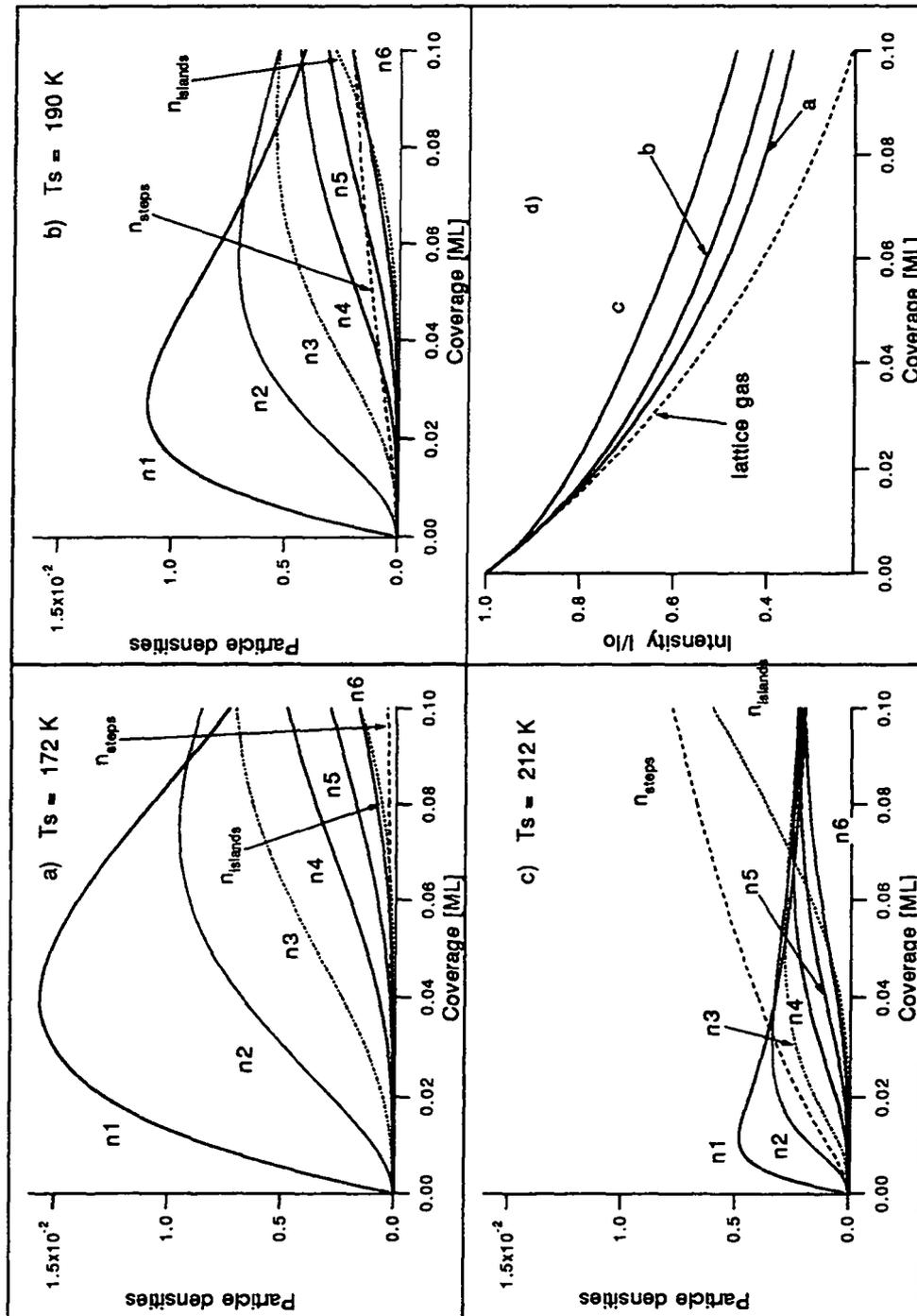


Figure 2.11: Densités d'atomes et d'agrégats calculées avec le modèle sans zones de capture ni mémoire ainsi que le signal d'hélium d) correspondant pour des paramètres dynamiques différents: a)  $\nu_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ , b)  $\nu_1 = 1 \text{ s}^{-1}$  et c)  $\nu_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ , ( $\nu_i = 0$  pour  $i \geq 2$  dans tous les cas). Les températures du substrat correspondantes sont marquées en haut à gauche des graphes

La condensation sur les marches met une limite à notre modèle, étant donné que les atomes qui y condensent ne sont pas très bien décrits. En effet, dès que la taille des structures que l'on croit augmente, on atteint une double limite avec notre modèle. Premièrement les termes de cohérence du signal ont été négligés dans le calcul de l'intensité du jet d'hélium réfléchi (Equ. (2.4)). D'autre part si les structures dépassent la taille de la largeur de transfert (transfer width) de notre installation, nous n'y serons de toute manière pas sensibles. Ceci pourrait être facilement amélioré, mais la seconde limite est plus grave.

Dès que l'on considère la croissance de plus grandes structures (îles ou croissance de structures dendritiques sur les marches), les variations de la section efficace avec la taille des structures fait que l'univocité de l'interprétation est perdue. Plusieurs phénomènes différents pourraient donner le même résultat sur le signal d'hélium spéculaire, pour savoir exactement ce qu'il se passe, il faut une méthode d'investigation supplémentaire (STM, TEM) (voir par exemple le travail de C. R. Henry et al. [HMM93]).

Pour ces raisons nous nous limiterons dans l'analyse à considérer les cas de basse dynamique où la condensation sur les marches n'est pas dominante.

Des simulations analogues à celles présentées ci-dessus sont utilisées pour analyser les mesures expérimentales. Des ajustements sont réalisés avec pour seuls paramètres libres les fréquences de saut des monomères et dimères. Ceci est exposé au chapitre 4. Nous allons dans ce qui suit aborder le problème de la réponse que donne la diffusion d'hélium à des dépôts d'agrégats.

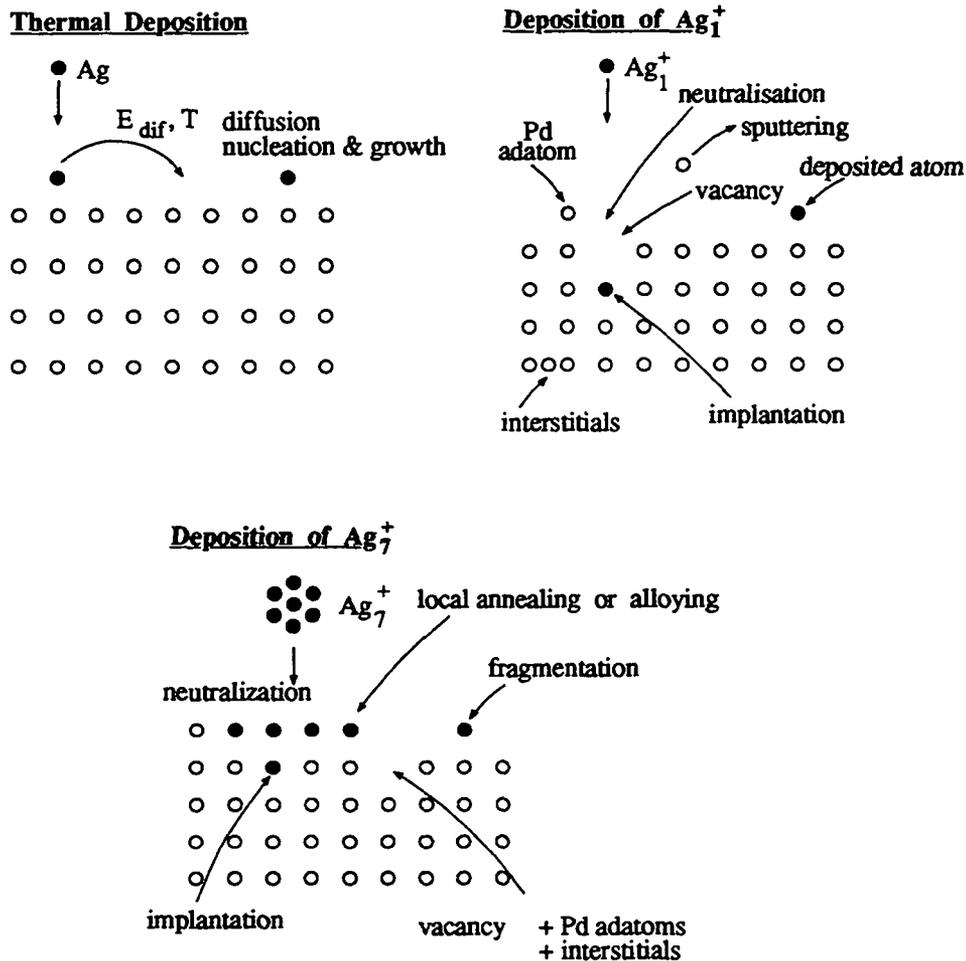
## 2.2 Structure géométrique des agrégats déposés

La méthode d'investigation utilisée dans ce travail possède des avantages certains: mesures in-situ et en temps réel, faible contamination, grande sensibilité, réponse globale, mais elle n'est pas sensible chimiquement et surtout elle ne permet pas de visualisation de la structure de la surface après la déposition. Nous verrons qu'elle permet malgré tout de tirer des informations très précises sur la structure des agrégats déposés en fonction de leur énergie, de leur taille et de la température du substrat. Pour ce faire, nous aurons recours à des modèles que nous confronterons avec l'expérience pour en tester la validité.

### 2.2.1 Processus élémentaires lors de l'impact

Afin de pouvoir modéliser ce qu'il se passe lors de l'impact d'un agrégat sur une surface d'un monocristal, il convient de passer en revue les différents processus possibles. Les défauts de surface créés par l'impact de particules énergétiques est

un sujet déjà bien étudié les gens qui se sont intéressés au bombardement ionique (sputtering) [Beh81] et plus récemment par des calculs de dynamique moléculaire [HASF92, KU92, CL92, HIM93]. La figure 2.12 montre les différents processus élémentaires qui peuvent accompagner l'impact d'une particule.



**Figure 2.12:** Représentation schématique des différents processus pouvant intervenir lors de la déposition a) d'un atome thermique, b) d'un ion monoatomique et c) d'un agrégat.

Nous pouvons distinguer trois situations:

- Les atomes produits par un four à des énergies thermiques ne sont soumis qu'à la diffusion de surface et peuvent former toutes sortes de structures sur la surface, suivant les conditions de nucléation.
- Les ions monomères  $\text{Ag}_1^+$  peuvent devenir des adatoms mais il se peut aussi qu'ils soient implantés et créent des défauts tels que des lacunes de surface, des atomes interstitiels et des adatoms éjectés du substrat.

- Le cas des agrégats est encore plus complexe étant donné qu'en plus il peut y avoir la déformation voire la fragmentation de la particule incidente.

### 2.2.2 Défauts de structure vus par diffusion d'hélium

Tous les défauts de structure créés par ces impacts sont des défauts ponctuels (adatoms (d'Ag ou de Pd), lacunes, atomes implantés) ou une combinaison de ceux-ci. Nous allons dans ce qui suit discuter de la réponse du signal spéculaire d'hélium à la présence de chacun de ces défauts.

**Adatoms d'Ag et de Pd** Comme nous l'avons vu au § 2.1.5 et suivants, à faible recouvrement la présence d'adatoms d'Ag sur le substrat se traduit par une chute de signal spéculaire d'hélium caractérisé par une section efficace  $\Sigma_a = 109 \text{ \AA}^2$  ( $E_{He} = 16 \text{ meV}$ ,  $\theta_i = \theta_f = 64 \text{ deg}$ ) (cf. Chap. 4). On peut facilement imaginer que pour un adatome de Pd, la section efficace soit très proche de  $\Sigma_a$ , étant donné que l'hélium est sensible à la perturbation du potentiel de surface. La présence d'un adatome d'argent ou de palladium induira vraisemblablement une perturbation très semblable à ce potentiel.

**Lacunes** Dans le cas du Pt(111), elles ont été l'objet d'études approfondies qui ont montré en particulier qu'elles sont immobiles pour des températures inférieures à 180 K et que leur section efficace vaut environ  $150 \text{ \AA}^2$  ( $E_{He} = 16 \text{ meV}$ ,  $\theta_i = \theta_f = 40 \text{ deg}$ ) [PCV85], ce qui est comparable à la section efficace d'adsorbats de CO ( $123 \text{ \AA}^2$ ) ou de Xe ( $120 \text{ \AA}^2$ ) mesurée dans des conditions identiques [PVC82, KDPC86] et comparable à la valeur de la section efficace mesurée pour l'adatome d'Ag dans notre système.

**Atomes implantés** Les atomes implantés provoquent également une perturbation du potentiel de surface comme l'ont prouvé des mesures récentes sur le système Ag / Pt(111). Les images STM montrent la présence de petites îles d'environ 10 atomes d'Ag dans des terrasses de Pt ainsi que des petites îles de Pt dans des terrasses d'Ag [HSBK93] alors que les mesures en hélium révèlent une section efficace par atome de  $37 \text{ \AA}^2$  [BRPC93]. Un simple calcul utilisant le principe de recouvrement des sections efficaces (§ 2.1.4) montre que la section efficace d'un atome implanté (voir Fig. 2.10) est comparable à celle d'un adatome d'Ag.

En l'absence de données plus spécifiques à notre système, nous allons dans l'interprétation des résultats des dépositions d'ions sur la surface de Pd(100) considérer que les sections efficaces de tous les défauts ponctuels considérés sont équivalentes.

Ainsi les dépositions de ions (monomères ou agrégats) énergétiques, donnent lieu à des défauts ponctuels qui influencent fortement le signal d'hélium spéculaire. Il est impossible en une seule mesure de distinguer entre les différents phénomènes, la réponse du système est globale. Dans ce qui suit nous allons présenter la méthode que nous avons utilisée pour extraire de l'information de ces dépositions.

### 2.2.3 Section efficace effective

On peut supposer qu'un impact produise en moyenne toujours la même quantité et le même type de défauts et définir une sorte d'impact typique auquel on attribue une section efficace effective  $\Sigma_{eff}$ . Les impacts étant distribués uniformément sur la surface, on peut écrire

$$\frac{I}{I_0} = (1 - \theta_{imp})^{\Sigma_{eff}} \quad (2.28)$$

où  $\theta_{imp}$  est le recouvrement en impacts. On peut ainsi définir la section efficace effective par atome  $\Sigma_{ea}$  pour une particule incidente de  $m$  atomes comme  $\Sigma_{ea} = \Sigma_{eff}/m$ .<sup>10</sup>

Cette équation ((2.28)) est conceptuellement équivalente à l'équation (2.3), et les mêmes conditions restent valables, soit une distribution uniforme de  $\theta_{imp}$ . En particulier elle reste parfaitement valable quels que soient les défauts créés par l'impact; et également dans le cas d'une mobilité locale qui tend à regrouper les atomes d'un seul agrégat, ou alors à recuire localement les défauts créés lors d'un impact. Par contre dès lors que les particules générées par des impacts différents interagissent elle cesse d'être valable.

Ainsi nous avons deux informations: premièrement la valeur de la section efficace effective  $\Sigma_{ei}$ , nous renseigne sur la quantité moyenne de défauts produits par un impact, et deuxièmement la forme de la courbe de déposition nous renseigne sur l'importance de l'interaction entre les particules (ou défauts) créés par différents impacts.

## 2.3 Calculs de dynamique moléculaire

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la Dynamique Moléculaire (MD) constitue pour nous un outil complémentaire idéal, étant donné la vue microscopique des phénomènes qu'elle offre. Un travail en collaboration avec C. Massobrio nous a donné accès à cette méthode. Il nous a fourni le programme, les potentiels et sa connaissance de la matière. Nous nous sommes donc bornés à utiliser le programme pour comparer nos mesures à des simulations numériques.

<sup>10</sup>En fait lors du dépouillement, les données ont été analysées en utilisant plutôt la formule  $I/I_0 = (1 - m\theta_{imp})^{\Sigma_{ea}}$ , mais on montre facilement que pour des petits recouvrements les deux formules sont équivalentes. Or nos dépouillement se sont fait jusqu'à un recouvrement de  $\theta_{imp} = 0.01/m$ .

Le code a été utilisé de sorte à extraire deux types d'informations, les barrières de diffusion statiques (§ 2.3.2) et des simulations de déposition (§ 2.3.3).

### 2.3.1 Le programme

Nous nous bornerons ici à en décrire l'essentiel, pour plus de détail on peut se référer à [BM92], qui décrit des simulations semblables ou à la thèse de P. Blandin [Bla95], qui décrit d'une manière complète les différents algorithmes. Il s'agit d'un programme de dynamique moléculaire utilisant un algorithme d'intégration de Gear du sixième ordre<sup>11</sup> pour résoudre les équations du mouvement (pour plus d'informations voir par exemple [Bla95, AT90]). Le système Ag / Pd est modélisé en utilisant des potentiels interatomiques EAM (Embedded Atom Method) [FBD86] avec un rayon de coupure de 5.25 Å modifiés pour avoir comme composante répulsive à courte distance d'un potentiel à deux corps (de Molière) comme cela a été proposé dans [KU92]. Cette modification permet la simulation de collisions de particules énergétiques avec le substrat. Un thermostat de Nosé-Hoover [Nos84, Hoo85] permet de stabiliser la température<sup>12</sup>.

### 2.3.2 Le calcul de barrières de diffusion

Le substrat est constitué par une série de dix couches atomiques (orientation (100) d'un cristal cubique à face centrées (fcc)) de 50 atomes chacune que l'on laisse relaxer en imposant au thermostat une température de 0 K. On fixe des conditions aux bords périodiques dans les directions  $x$  et  $y$  mais pas dans la direction  $z$ , de sorte à avoir une double surface. Le calcul des barrières de diffusion se fait en posant sur le substrat un ou plusieurs atome(s) et laissant relaxer le système. Puis un des atomes est déplacé le long d'un chemin choisi. On fixe sa position en  $x$  et en  $y$  alors que sa position  $z$  est libre, et on laisse relaxer le système. A la fin du calcul, on relève l'énergie totale du système. On choisit ensuite une nouvelle position de l'atome le long du chemin de diffusion choisi et on recommence. L'énergie totale relevée à chaque pas trace la barrière de diffusion relaxée, soit la barrière la plus basse des barrières statiques.

### 2.3.3 Simulations de collisions

Étant donné l'étendue des perturbations que causent les impacts de particules énergétiques sur le substrat, on est obligé dans ce cas de considérer un substrat

---

<sup>11</sup>Il s'agit d'un algorithme qui utilise un développement limité au sixième ordre pour calculer une prédiction sur les positions, vitesses et moments supérieurs; cette prédiction est ensuite introduite dans les équations du mouvement ce qui permet de calculer l'erreur faite et de corriger la prédiction.

<sup>12</sup>L'idée physique derrière ce thermostat est de coupler le système étudié avec un bain thermique à travers un coefficient de friction fluctuant dans le temps, pour obtenir la température désirée.

plus étendu. Le substrat est construit de la même façon que pour les calculs de barrières, sauf qu'un plan contient 128 à la place de 50 atomes. Les particules ( $Ag_1$ ,  $Ag_7$  et  $Ag_{19}$ ) sont envoyées avec une vitesse selon l'axe  $z$  correspondant à des énergies de déposition de 20 et 95 eV. De plus on ajoute une composante latérale à la vitesse d'impact de sorte que les particules arrivent avec un angle de  $15 \text{ deg}^{13}$  sur la surface, ceci correspond à une énergie d'impact additionnelle de 7.2% et est consistant avec le fait que le potentiel de freinage n'affecte que la composante verticale de la vitesse. Ces dépositions ont été répétées en variant le paramètre d'impact et l'orientation de la particule incidente dans le but d'obtenir une certaine statistique.

---

<sup>13</sup>L'angle de  $15 \text{ deg}$  correspond à l'angle d'impact moyen, il est calculé avec en supposant une distribution angulaire isotrope, la largeur du faisceau d'agrégats à la sortie du quadripôle  $\sim \phi 3 \text{ mm}$  et la distance entre le quadripôle et l'échantillon  $\sim 5 \text{ mm}$ . Pour plus de détails voir [Van95]

# Chapitre 3

## Partie expérimentale

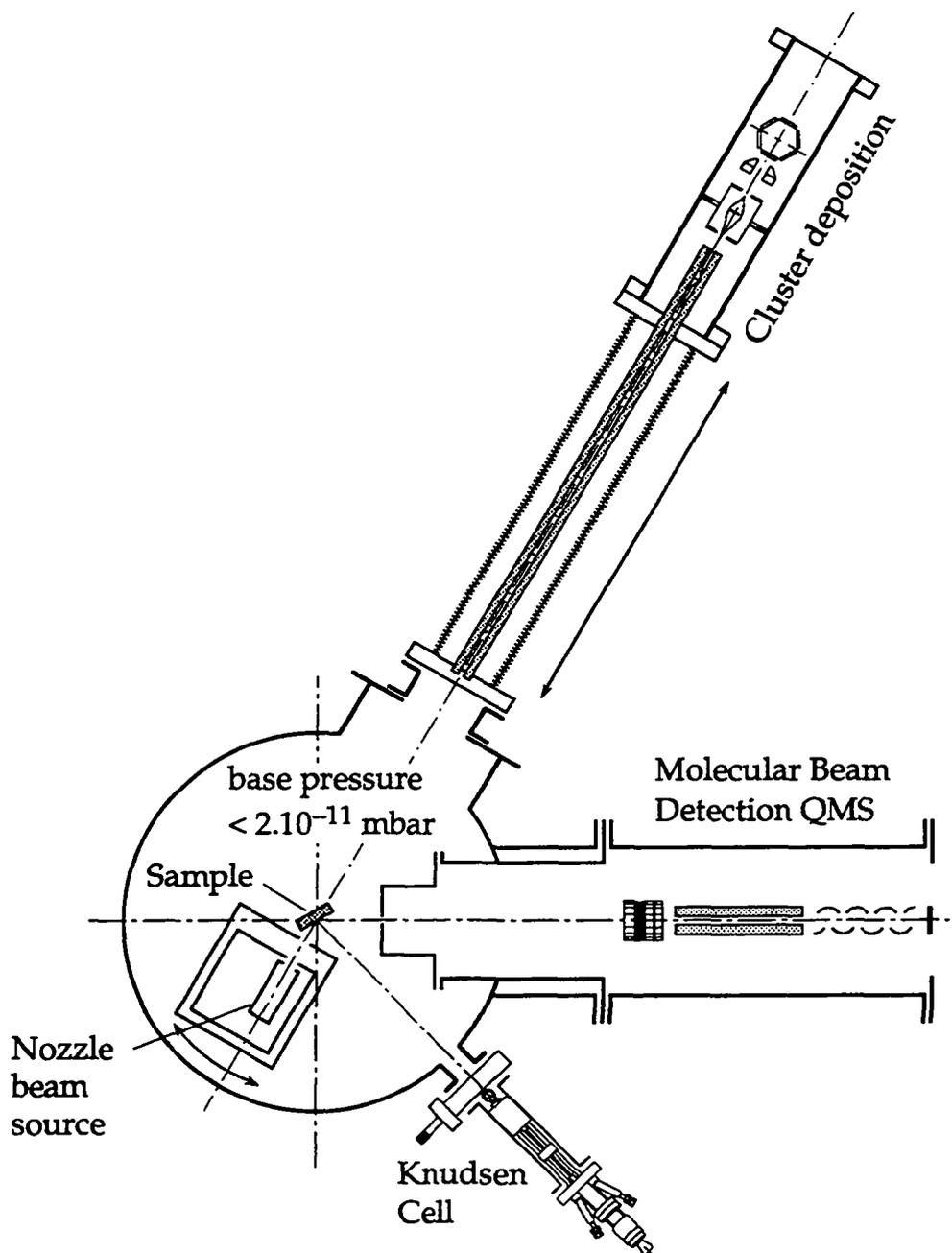
La réalisation pratique des expériences proposées dans le chapitre précédent requiert une installation complexe, étant donné les exigences de propreté, de contrôle de température que l'on a. Une image schématique en est donnée à la figure 3.1. Il s'agit d'une coupe horizontale qui montre les différents éléments de ce montage. L'enceinte ultravide se compose de différentes chambres pompées différentiellement pour la production du jet d'hélium thermique, son interaction avec l'échantillon et finalement sa détection. Le jet incident frappe l'échantillon sous un angle de 64 degrés et est détecté en condition de réflexion spéculaire. Les atomes que l'on dépose sont produits dans une cellule de Knudsen et forment donc un jet effusif dirigé en direction de l'échantillon. La source du jet d'hélium peut être tournée de sorte à permettre l'analyse de la déposition d'agrégats triés en taille produits par la source.

Le dispositif expérimental utilisé est décrit en détail dans les thèses de doctorat de B. Calpini et M. Croci [Cal90, Cro92, CCDM92], raison pour laquelle je ne vais en reprendre que l'essentiel dans ce chapitre tout en décrivant avec un peu plus de détail ce qui a été modifié pour le présent travail.

### 3.1 Le vide

La figure 3.2 montre une vue générale de l'installation ultravide (coupe verticale) du point de vue du pompage pour la partie diffusion d'hélium. On y voit les différentes chambres (1. enceinte d'expansion du jet moléculaire, 2. enceinte de pompage différentiel et hachage éventuel du jet moléculaire, 3. enceinte d'analyse et 4. enceinte de détection du jet moléculaire). Les chambres 1 et 2 peuvent effectuer un mouvement de rotation autour d'un axe vertical situé au centre de l'installation. Ce dispositif nous a permis d'étudier sous le même angle d'interaction, des atomes thermiques ou des agrégats.

Les modifications essentielles apportées au dispositif existant sont décrites brièvement ci-dessous:



**Figure 3.1:** Coupe schématique horizontale de l'installation expérimentale. On y aperçoit les éléments principaux du dispositif. Il consiste en une source du jet d'hélium pompé différentiellement, incident sur un échantillon sur lequel on peut déposer soit des atomes métalliques thermiques (produits par une cellule de Knudsen) ou des agrégats métalliques (produits par bombardement ionique)

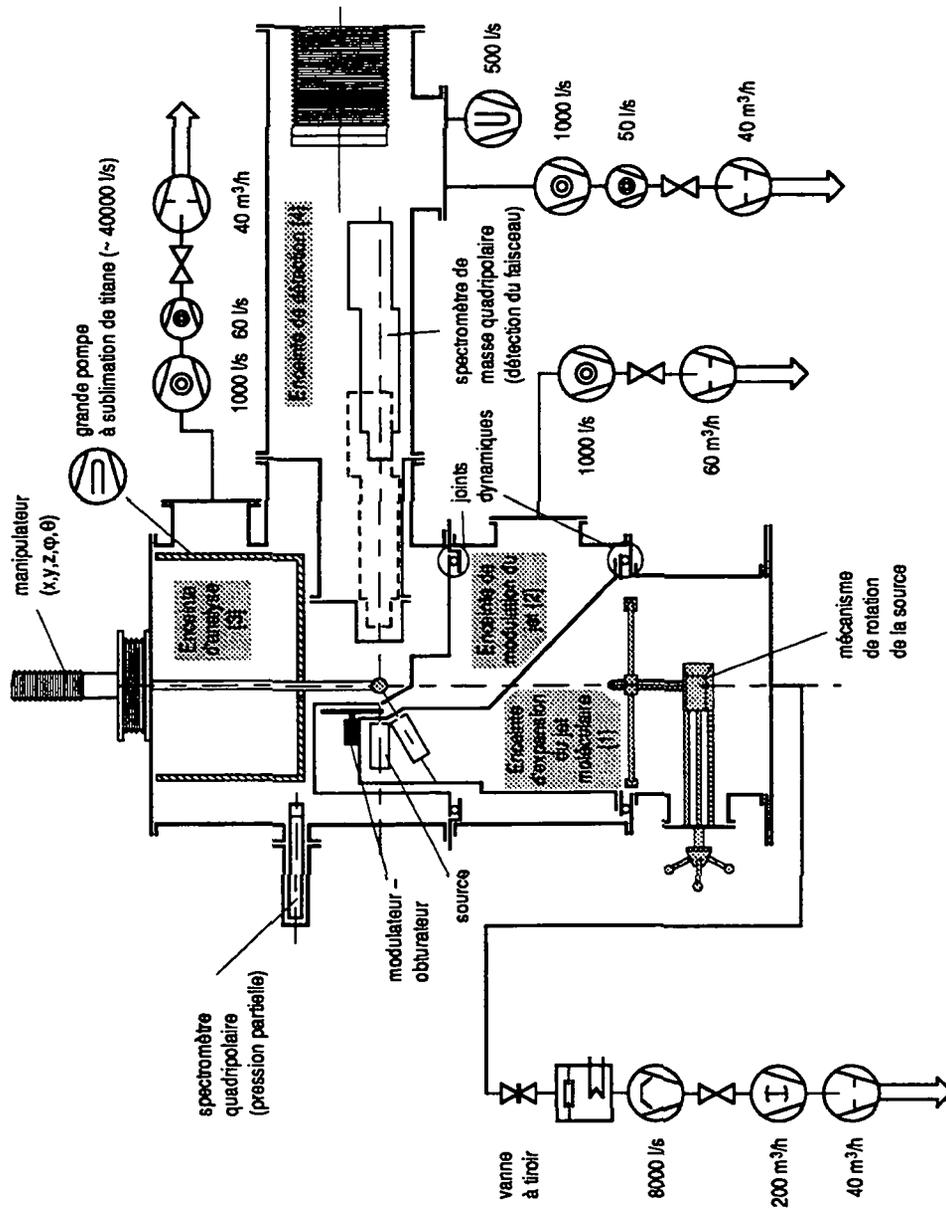


Figure 3.2: Vue schématique de l'installation de diffusion d'hélium (coupe verticale) dans laquelle on a représenté l'ensemble du système de pompage.

- Une vanne pneumatique a été insérée au-dessus du piège cryogénique qui se trouve au-dessus de la pompe à diffusion. Ceci permet de travailler en toute sécurité sans craindre les coupures de courant et sans avoir à alimenter le piège cryogénique en permanence.
- Installation d'une pompe cryogénique qui agit dans les chambres 1 et 2 au niveau des parois latérales de la source. Ces améliorations ont permis de passer à un vide limite proche de  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar dans la chambre 1.
- La chambre d'analyse a été équipée d'une pompe cryogénique et à sublimation titane de très grande dimension. Son volume de pompage est estimé à près de 30'000 l/s ce qui permet un vide limite mesuré dans les bas  $10^{-11}$  mbar. En fait on mesure avec l'hélium une contamination qui correspond à un vide de  $5 \cdot 10^{-12}$  mbar.<sup>1</sup>
- Tous les éléments sensibles de l'installation ont été sécurisés sur un relais contrôlé par une jauge à ionisation. Ainsi tous les filaments (chauffage de l'échantillon, détection, cellule de Knudsen), les sublimateurs de titane et le contrôleur de la vanne pneumatique (la vanne se ferme si celui-ci n'est plus alimenté) sont déclenchés dès que la pression monte au-delà de  $10^{-5}$  mbar ainsi qu'en cas de panne de courant. Le relais doit alors être réamorcé.
- L'installation d'une alimentation électrique séparée pour les pompes uniquement, assure contre d'éventuels déclenchements du système électrique dus à d'autres instruments. Depuis que ces deux sécurités ont été mis en fonction, il n'y a plus eu d'incident grave sur l'installation.

La tableau 3.1 présente en résumé pour chaque chambre la vitesse de pompage estimée, le vide limite mesuré ainsi que le vide en présence du jet d'hélium.

Lors des dépôts d'agrégats, la pression de base de krypton augmente au cours de la journée de mesure car celui-ci est piégé partiellement sur le cuivre de la pompe cryogénique. Toutefois ceci n'est pas un problème pour la mesure car le krypton ne colle pas sur le Pd(100) à 80 K.

## 3.2 Le jet d'hélium

### 3.2.1 Production du jet et monochromie

Un jet d'hélium idéal est un jet intense et monochromatique. La monochromie du jet est essentielle dès que l'on fait de la diffraction ou que l'on étudie les interactions inélastiques de l'hélium avec l'échantillon ou des mesures de relaxation (MBRS).

---

<sup>1</sup>Ce vide limite est estimé en mesurant la contamination de l'échantillon à 80 K en supposant un coefficient de collage de 1.

	Pompage [l/s]	Pompage additionnel [l/s]	Vide limite [mbar]	Vide de travail [mbar]
Chambre 1	4000	2000	$3 \cdot 10^{-8}$	$10^{-3}$
Chambre 2	1000	2000	$10^{-9}$	$10^{-5}$
Chambre 3	1000	30'000	$2 \cdot 10^{-11}$	$10^{-7}$
Chambre 4	1000	1000	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$ à $3 \cdot 10^{-9}$
Source 1	360		$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Source 2	360			
Source 3	360		$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$

**Table 3.1:** Vitesse de pompage, pompage additionnel (cryogénique et à sublimation de titane) et vide limite pour les différentes chambres de l'enceinte à vide. Les chambres 1 à 4 représentent les étages de pompage du jet moléculaire (1:expansion, 2:hachage, 3:analyse, 4:détection) alors que les sources 1 à 3 décrivent les étages de pompage de la source d'agrégats (1:plasma, 2:bombardement ionique et formation du faisceau, 3:tri en masse)

Pour les mesures que nous reportons ici, elle n'a pas grande importance, étant donné que l'on a toujours travaillé en condition de réflexion spéculaire.

### 3.2.2 Détection du jet et stabilité du signal

La détection du jet moléculaire d'hélium est assurée par un spectromètre de masse quadripolaire (Ionisateur amélioré construit pendant mon travail de diplôme [FÈl91] d'après un modèle développé par K. Kuhnke [KKDC94] à Jülich, Allemagne; Quadripôle Extranuclear avec HQ-Head mod 12; Multiplicateur d'électrons secondaires (Balzers)). Le signal est amplifié par un pré-amplificateur (Combo) et l'acquisition se fait par un compteur d'impulsions construit à l'institut [Hal90, Hal91]. Ce système a le grand inconvénient d'être très peu stable avec le temps. Nous n'avons pour l'instant pas réussi à mettre en évidence l'origine du problème. Une mesure plus simple consiste à utiliser une simple jauge à ionisation dans la chambre de détection et d'en mesurer le courant collecté avec un électromètre de précision. Ce système de détection n'est pas sensible à l'hélium uniquement et est par conséquent sensible aux variations de la pression de base, toutefois il s'est révélée plus stable sur le temps d'une mesure. Cette méthode de mesure exige une soustraction du *fond* (background) au début de chaque mesure et un contrôle à la fin de celle-ci pour vérifier qu'il n'a pas changé. Les ajustages des angles du manipulateur pour obtenir les meilleures conditions de réflexion spéculaire se sont eux toujours faits sur le signal de la chaîne de comptage de sorte à garder un alignement précis du jet.

### 3.2.3 Géométrie du jet

Après son expansion au sortir de la buse, le jet traverse diverses chambres de pompage différentiel de sorte à éliminer au mieux le gaz résiduel d'hélium n'appartenant pas directement au jet et qui limite la gamme dynamique du détecteur. Entre les différentes chambres, des diaphragmes déterminent la géométrie du jet. La figure 3.3 montre schématiquement la succession des diaphragmes. C'est G. Comsa [Com79] qui a introduit la notion de *largeur de transfert* (*transfer width*) pour adapter aux expériences de jets moléculaires le concept de longueur de cohérence utilisé en optique. Cette largeur de transfert est la dimension maximale de laquelle on peut observer avec un instrument réel une diffusion cohérente en d'autres termes c'est la dimension maximale des structures que l'on peut observer avec cet instrument.

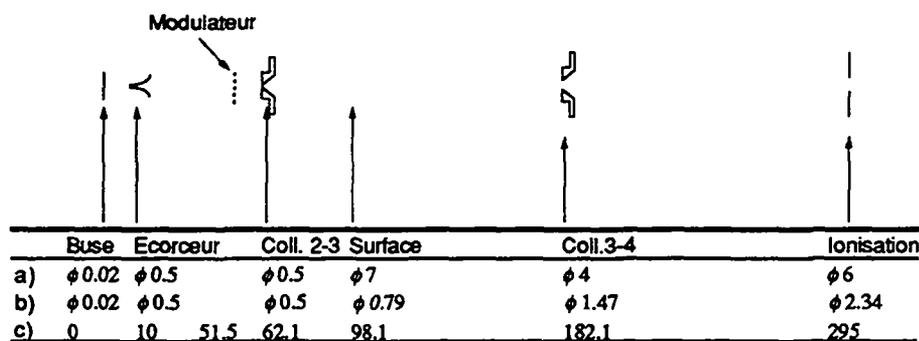


Figure 3.3: Géométrie du jet d'hélium: a) diamètre du diaphragme (en [mm]), b) diamètre du jet au niveau du diaphragme (en [mm]) et c) distance entre la buse et le diaphragme considéré (en [mm]).

Dans notre cas nous avons mesuré avec deux types de détection, avec le spectromètre de masse quadripolaire (ce qui nous donne une largeur de transfert d'environ 80 Å, et la jauge, ce qui réduit la largeur de transfert à 50 Å.

### 3.2.4 Propreté du jet d'hélium

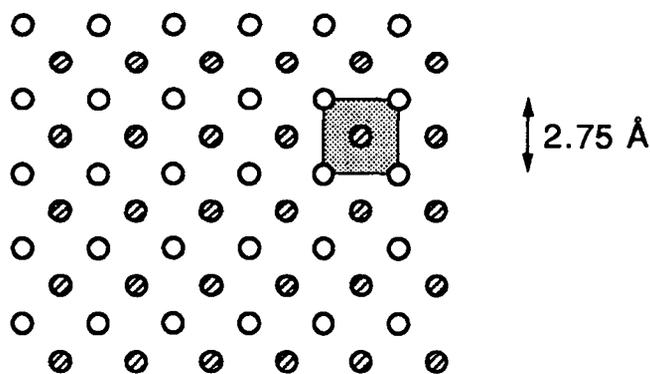
Comme on le voit sur la figure 3.3 la buse se trouve très près de l'échantillon et l'angle solide permettant la vision directe sur l'échantillon depuis la chambre d'expansion du jet est relativement grand. Il est donc important que le vide limite atteint dans cette chambre soit bon. En effet un simple calcul montre qu'une pression de base de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar d'eau par exemple au niveau de la buse entraîne une pollution de  $1.2\% \text{ MLmin}^{-1}$ <sup>2</sup>. Or on voit en regardant la figure 3.2 que le pompage effectif au niveau

<sup>2</sup>Des contaminations de l'échantillon de cette importance ou même plus grandes ont été observées avec comme contaminants de l'eau (l'eau désorbe du Pt(111) à 155 K) et des hydrocarbures (suite à un accident dû à une panne de courant, il y avait eu une remontée de l'huile chaude de la pompe à diffusion).

du jet dans les chambres 1 et 2, n'est pas très élevé et rappelons par ailleurs que ces chambres ne sont pas construites selon des normes ultravide (CF DIN), mais seulement de vide conventionnel (KF DIN). Il n'est donc pas réellement possible de les étuver et cela d'autant plus étant donné le peu d'accès que nous offre la construction (pour permettre la rotation de la buse). Ces raisons nous ont conduits à travailler avec une buse froide (pour piéger les impuretés gazeuses qui viendraient avec l'hélium) et nous avons installé un pompage cryogénique sur les parois latérales des chambres 1 et 2. Refroidies à la température de l'azote liquide, elles piègent l'eau ainsi que les autres gaz réactifs qui pourraient perturber la mesure. D'autre part le circuit d'azote liquide est utilisé pour étuver le système en y faisant circuler de l'eau à 90 C.

### 3.3 Échantillon de Pd(100)

Le palladium a une structure cubique-faces-centrées (fcc) avec une maille élémentaire de 3.89 Å. Lorsqu'on le coupe selon le plan (100), on obtient une surface à maille carrée (Fig. 3.4); la dimension de la nouvelle maille primitive de surface vaut  $3.89/\sqrt{2} = 2.75$  Å et la surface d'une maille élémentaire vaut 7.57 Å<sup>2</sup>. L'argent a lui aussi une structure fcc avec une maille élémentaire de 4.09 Å, soit une différence (misfit) de 5% par rapport au Pd.



**Figure 3.4:** Surface de Pd(100). La couche de surface est représentée par les ronds blancs alors que ceux de l'avant dernière couche sont hachurés.

Le cristal de Palladium a été acquis auprès de Dr. G. Lamprecht à Neuhausen, Allemagne. Il est coupé avec une imprécision nominale de 0.2 degré. Nous n'avons pas le moyen d'observer la régularité du cristal, mais une surface (100) provenant du même monocristal observée par microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM)) a révélé une largeur moyenne de terrasses de 500 Å [Hah94] séparée par des marches monoatomiques.

### 3.3.1 Préparation

Le palladium contient du carbone et du soufre comme principales impuretés du solide [FG76, ale78, WB78, LTIM91]. Pour préparer le nouvel échantillon, le cristal a été chauffé sous vide à haute température, où nous avons observé une contamination de la surface due à la migration des atomes du solide vers la surface. A la surface un bombardement ionique de  $1 \mu A cm^{-2}$  à  $1000 eV^3$ , enlève les impuretés. Ainsi on espère vider progressivement le solide de ses impuretés. La propreté du cristal est contrôlée régulièrement par un jet spéculaire d'hélium après un recuit (jusqu'à  $1300 K$ ) du cristal. Ce traitement a été poursuivi pendant plus de 1000 heures, jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'amélioration dans le signal d'hélium.

Le palladium constitue une espèce d'éponge pour l'hydrogène. Il se dissocie sur une surface de Pd et certains atomes d'hydrogène pénètrent dans le solide [WB78]. Clewley *et al.* ont estimé la concentration d'hydrogène dans le solide pour une pression partielle de  $10^{-8} mbar$  d'hydrogène et une température de  $423 K$  à moins de  $10^{-7}$ . Etant donné que nous travaillons à des pressions résiduelles de l'ordre de  $10^{-11} mbar$ , on peut estimer la concentration d'hydrogène à moins de  $10^{-10}$  dans le solide à  $423 K$  et à l'équilibre. Une accumulation des atomes en surface serait éliminée par le bombardement ionique.

La préparation journalière de l'échantillon se fait par un bombardement ionique de  $15$  à  $30 min$  à une température de l'échantillon inférieure à  $500 K$  (pour éviter la diffusion des impuretés du solide), suivi d'un recuit de  $3 minutes$  à  $1000 K$  et d'un flash de  $15 s$  à  $1300 K$ .<sup>4</sup>

### 3.3.2 Contrôle de la température

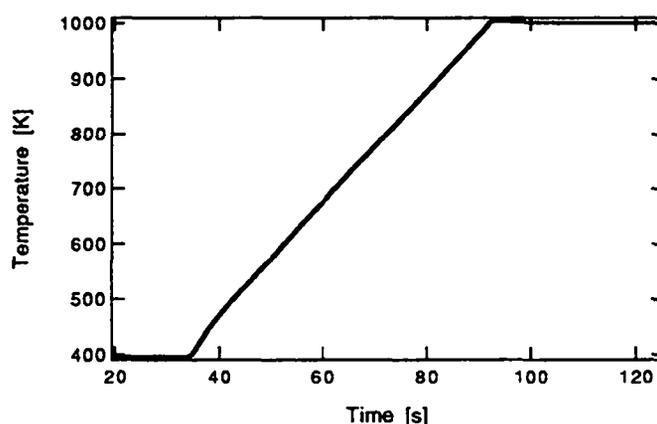
La mesure de la température de l'échantillon s'effectue grâce à deux brins de thermocouple Ni-NiCr soudés directement sur l'échantillon. On peut varier la température entre  $80 K$  et  $1300 K$  grâce à un refroidissement à azote liquide et à un chauffage par bombardement électronique. Ce mode de chauffage implique donc deux alimentations différentes, une qui alimente le filament et une qui accélère les électrons émis, avec une haute tension, vers l'échantillon. La difficulté dans la régulation vient du fait qu'on a deux appareils à commander. Le premier doit pouvoir être commandé en courant entre  $0$  et  $i_{max}$  où  $i_{max}$  est déterminé par le courant d'émission maximal supporté par l'alimentation haute tension; alors que le second, pour permettre une régulation efficace et sans à coup, sera commandé en tension entre  $0$  et la tension maximale. Le contrôle en température se fait à l'aide d'un instrument de type proportionnel-intégral-différentiel (PID) commercial que nous avons adapté

<sup>3</sup>Ceci correspond à une suppression de 1 monocouche (monolayer ML) toutes les deux minutes environ.

<sup>4</sup>Ce traitement a été mis au point en contrôlant son effet sur la réflectivité de la surface pour le jet d'hélium.

pour notre besoin. Le signal de commande fourni par l'appareil est traité par une électronique toute simple. La première moitié de la plage est utilisée pour le contrôle du premier instrument alors que la seconde contrôle la haute tension. Quatre potentiomètres permettent de régler la réponse du système par une transformation affine sur le signal de 0 à 10 V fourni par le contrôleur. Le contrôleur que nous avons utilisé (Eurotherm 906 EPC) dispose de plusieurs fonctions qui rendent possible ce contrôle. On peut en particulier faire varier les paramètres P,I et D en fonction du signal de commande, ce qui permet de s'adapter à la réponse des différents modes de chauffage (radiatif et bombardement); d'autre part un taux de variation maximal du signal de sortie peut-être imposé à l'appareil, ce qui permet d'éviter les sauts trop brusques à l'interface entre les deux modes de chauffage.

Le résultat est étonnant: le contrôleur peut stabiliser une température imposée à un dixième de degré sur une plage allant de 80 à 800 K et à un degré près de 800 à 1300 K. D'autre part, il est capable de réguler une rampe allant jusqu'à 10 K/s sans aucun problème. La figure 3.5 montre une telle rampe et la stabilisation de la température une fois la température cible atteinte.



**Figure 3.5:** Rampe de température de 10 K/s et stabilisation de la température une fois la température cible atteinte.

### 3.3.3 Porte-échantillon

Celui que nous avons utilisé pour la majeure partie de ces mesures est un modèle construit à l'Institut de Physique Expérimentale par mes prédécesseurs. Il a fait l'objet de modifications surtout au niveau du chauffage. Le filament (0.2 mm tantale) est maintenant enroulé entre deux tubes de céramiques situés à 8 mm l'un de l'autre; il a une longueur globale d'environ 70 mm. Les tubes de céramique sont fixés (un fil de tantale qui les traverse est utilisé pour cela) sur une plaque de tantale qui est mise au même potentiel que le filament et joue le rôle d'écran de répulsion pour les électrons émis par le filament. Le filament est à 1 ou 2 mm seulement de

l'échantillon et lorsqu'on applique la haute tension (1200 V pour un courant maximal de 150 mA) un champ très intense attire les électrons en priorité vers la surface. Le chauffage qui en résulte est très efficace, l'échantillon est porté de 80 à 1300 K en environ 10 s seulement.

La faiblesse du porte-échantillon vient du système de refroidissement. L'azote liquide utilisé pour cela circule dans le bloc sur lequel est fixé l'échantillon. Ce système a l'avantage d'amener aussi près que possible le liquide de refroidissement. Par contre son défaut réside dans le fait que pour que le refroidissement soit vraiment efficace, il faut que l'azote soit liquide dans l'échangeur de chaleur. Or ce dernier étant situé si proche du système de chauffage ne parvient pas à rester froid lorsqu'on chauffe l'échantillon. Le fait que l'azote sorte liquide de l'échangeur avec un échantillon qui parfois ne se refroidissait pas nous fait penser qu'il y a un court-circuit de la circulation d'azote liquide.

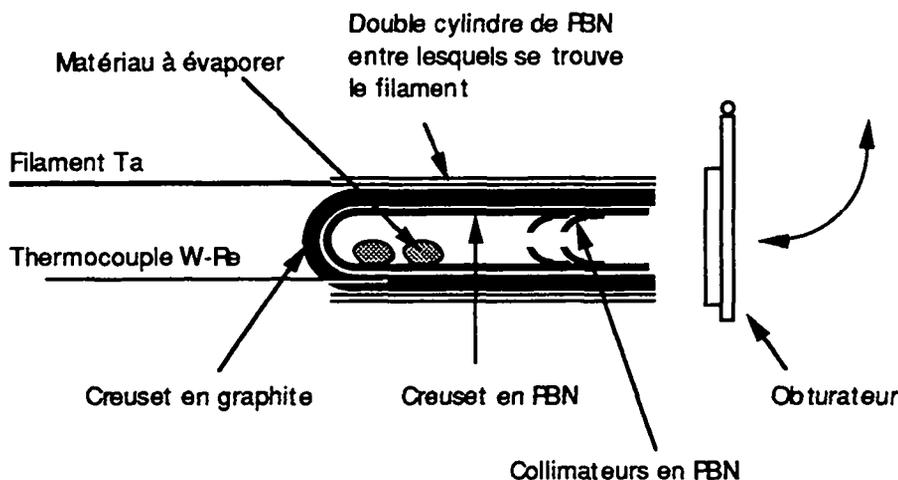
### 3.3.4 Mesure du courant d'agrégats ionisés

Pour pouvoir sélectionner en masse les agrégats que nous déposons, nous devons travailler avec des ions plutôt qu'avec des particules neutres. La sélection en taille s'opère alors que les ions ont une énergie cinétique de 95 eV. Si on veut les freiner, il suffit alors d'appliquer un potentiel sur l'échantillon. Il est essentiel pour pouvoir déterminer le taux de couverture de mesurer alors le courant d'agrégats que l'on dépose. Cette mesure s'avère difficile à faire proprement du fait des différents bruits captés (quadripôle, réseau électrique) par le système et des problèmes de définition de la masse. La solution qui a finalement été retenue consiste à utiliser un pré-amplificateur doublement blindé et isolé ( $\pm 1500$  V) avec un jeu de gammes d'amplification allant de  $10^6$  à  $10^{10}$  V/A.

## 3.4 La source d'atomes thermiques

Nous avons utilisé une source d'atomes thermiques commerciale (W.A. Technology). Il s'agit d'une source d'atome effusive constituée comme le montre la figure 3.6 d'un four terminé par un obturateur qui permet d'arrêter les atomes d'Ag. Le four contient un creuset de graphite, dans lequel vient se loger un second creuset de nitrure de bore dans lequel est logé le matériau à évaporer. Le chauffage ohmique se fait avec un filament plat glissé entre deux tubes de nitrure de bore (pour l'isolation électrique). Un thermocouple W-Re est logé à l'intérieur du creuset en graphite. Un coffret d'alimentation fourni avec la source régule la température du four à l'aide d'un PID à  $\pm 1$  K<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Il faut noter que l'incertitude  $\pm 1$  K introduit une incertitude de  $\pm 10\%$  sur le flux d'atomes à cause de la variation de la pression de vapeur avec la température.



**Figure 3.6:** Vue schématique du four utilisé pour la déposition d'atomes d'Ag. Pour les détails voir le texte.

Pour toutes les dépositions d'Ag thermique que nous avons faites, ce four a fonctionné à merveille. Il en est malheureusement pas ainsi pour les dépositions de Cu. Pour obtenir des flux comparables à ceux utilisés pour les dépositions d'Ag, il faut chauffer le métal à une température d'environ 100 K plus élevée. Or à ces températures, le nitrure de bore commence à se décomposer sous forme entre autre de  $N_2$ , la pression de dissociation du nitrure de bore est calculée à  $1.1 \cdot 10^{-8}$  mbar de  $N_2$  à 1300 K (données fournies par le fabricant Fulmer Laboratories UK.)<sup>6</sup>. Le  $N_2$  s'adsorbe et dissocie sur le Pd(100), de sorte qu'il est fortement chimisorbé. Seul un chauffage au-delà de 650 K permet de le faire désorber. Ainsi il s'est avéré que cette source était inutilisable pour évaporer du Cu.

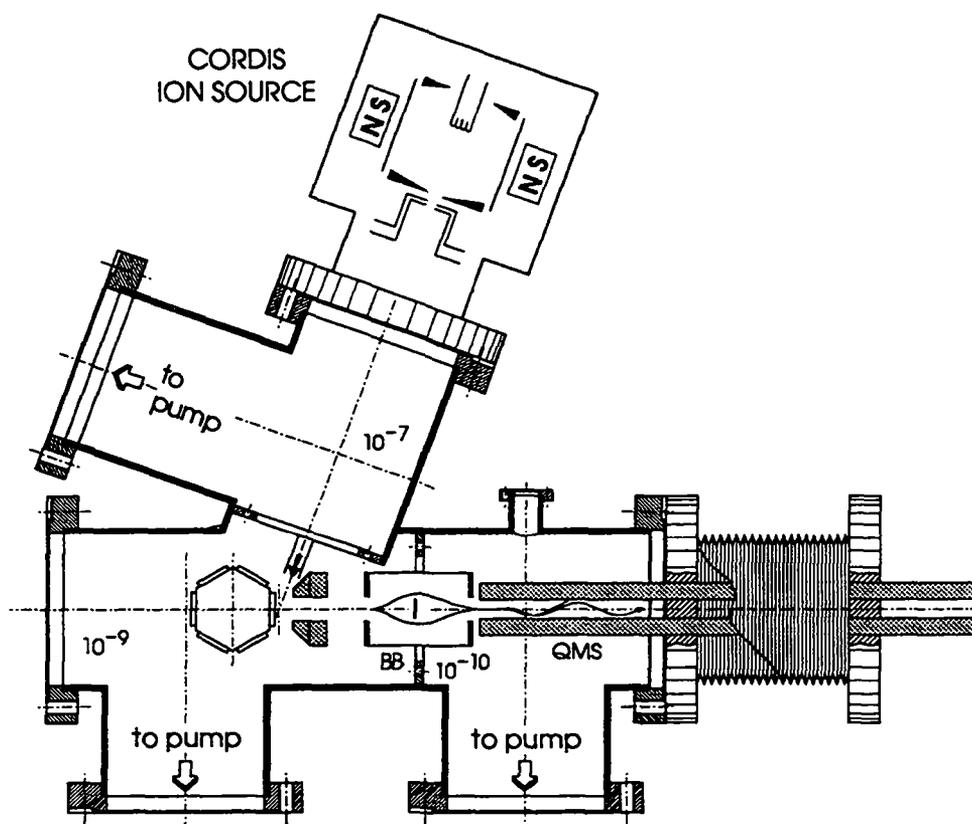
### 3.5 La source d'agrégats

Il existe plusieurs types de sources d'agrégats qui sont utilisées selon le type de mesure et de matériaux que l'on veut étudier. On peut les classer principalement en deux familles: les sources continues et les sources pulsées. Les sources pulsées (vaporisation laser, vaporisation par décharge de courant (PACIS)) sont principalement utilisées pour les expériences d'agrégats en jets étant donné la grande intensité qu'elles offrent sur un temps très court. L'intensité moyenne d'agrégats produits en

<sup>6</sup>Étant donné que la plupart des dépositions avec de l'argent ont été faites avec un four à une température de  $T_{four} = 1171$  K, on peut donner en comparaison la pression de dissociation du nitrure de bore à 1200 K, le fabricant donne cette fois  $2.4 \cdot 10^{-10}$  mbar de  $N_2$ . C'est 50 fois plus faible et comme nous l'avons mentionné plus haut, cela ne s'est pas traduit par une contamination sensible de la surface.

revanche n'est pas très élevée, nous lui avons préféré une source d'agrégats continue telle que la source à bombardement ionique (sputtering). Elle présente l'avantage d'offrir un courant moyen élevé<sup>7</sup> et un flux continu et stable (ce qui est essentiel pour nos mesures). Pour plus de détails concernant les raisons du choix de ce type de source ainsi que la description précise de son fonctionnement on se référera aux thèses de doctorat de P. Fayet [Fay87] et de G. Vandoni [Van95], nous nous contenterons ici d'en donner l'essentiel.

La figure 3.7 représente schématiquement la source d'agrégats que nous utilisons. Le principe de cette source est le suivant. Un courant de ions primaires est produit



**Figure 3.7:** Coupe verticale de la source d'agrégats. On y distingue les trois étages de pompage différentiel, la source de ions primaires (en haut) les ions produits sont incidents avec un angle de 70 deg sur la cible (le porte cible est hexagonal pour que l'on puisse y fixer différentes cibles). Sur l'axe horizontal, on aperçoit une lentille d'extraction, le filtre en énergie (Bessel-Box (BB)) et le quadripôle (QMS). Pour les détails voir texte.

par un canon du type CORDIS (Cold Reflex Discharge Ion Source). Un plasma est produit par 6 à 7 filaments ( $\sim 120$  A) chauffés dans une atmosphère de gaz rare

<sup>7</sup>Pour de petites masses tout au moins ( $Ag_1^+$  jusqu'à  $Ag_{40}^+$ ), pour des masses plus grandes, il faut envisager un autre type de source.

de Kr<sup>8</sup>. Le plasma ( $\sim 5 A$ ) est confiné radialement par 18 aimants permanents et axialement par deux électrodes. Les ions ( $\sim 5 mA$ ) de Kr sont extraits, accélérés à une énergie de 25 keV et focalisés par des lentilles électrostatiques sur une cible du métal à étudier (dans notre cas de l'Ag).

Les particules secondaires émises sont principalement des agrégats neutres et dans des proportions égales (env. 10 % dans le cas de l'Ag [FWO92]) des ions chargés positivement et négativement. Le mécanisme de l'agrégation n'est pas encore bien compris [Hof91], mais l'on sait que les agrégats ainsi formés sont chauds [Fay87, Wuc94], qu'ils peuvent se refroidir par l'émission de quelques atomes [BMBL86]. La distribution en masse des agrégats dépend de leur stabilité intrinsèque ainsi que des conditions de production. La distribution en énergie est importante étant donné le champ électrique appliqué pour extraire les ions.

Les ions secondaires sont extraits par un système de lentilles électrostatiques à un angle de 70 deg avec la direction des ions primaires (pour maximiser le courant d'ions secondaires [Beh81]). Les ions une fois collectés sont focalisés, triés en énergie au moyen d'un filtre en énergie (Bessel-Box) (une lentille placée en son centre bouche le chemin optique pour éliminer les particules neutres) et sélectionnés en masse avec un quadripôle. Le quadripôle sert simultanément de filtre de masse et de guide pour les particules vers l'échantillon.

La source est composée de trois étages de pompage différentiel pour permettre de déposer les agrégats dans des conditions de propreté d'ultravide (typ.  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar) au niveau de l'échantillon. Un résumé des performances de pompage est donné dans la table 3.1 à la page 53. Lors des dépositions la source d'agrégats est refroidie par un flux d'azote liquide pour éviter que l'échauffement produit par l'impact des ions incidents à haute énergie ne chauffe la chambre Source 2 et qu'un dégazage de celle-ci ne contamine trop l'échantillon<sup>9</sup>

## 3.6 Informatique

La figure 3.8 représente schématiquement la réalisation informatique du système d'acquisition et du traitement de données de notre expérience.

L'acquisition se fait sur une station Unix (HP382) qui permet d'interfacer les différents appareils au moyen d'interfaces standards comme le

- HP-IB (ou GPIB ou IEEE488) pour le contrôle des moteurs pas-à-pas (interface IPE), les électromètres (Keithley 617), le compteur (interface IPE), les convertisseurs DAC (6) et ADC (4), l'amplificateur lock-in (Standford).

<sup>8</sup>Le Ne et l'Ar ont une efficacité (sputtering yield) plus faible et le Xe bien qu'il soit plus efficace [Beh81] colle sur la surface de Pd(100) au-dessous de 100 K

<sup>9</sup>Lorsque la température de la chambre s'élève à 60 C environ, la contamination de la surface devient environ quatre fois plus importante. Une tresse de cuivre enroulée autour de l'installation assure le transport de chaleur.

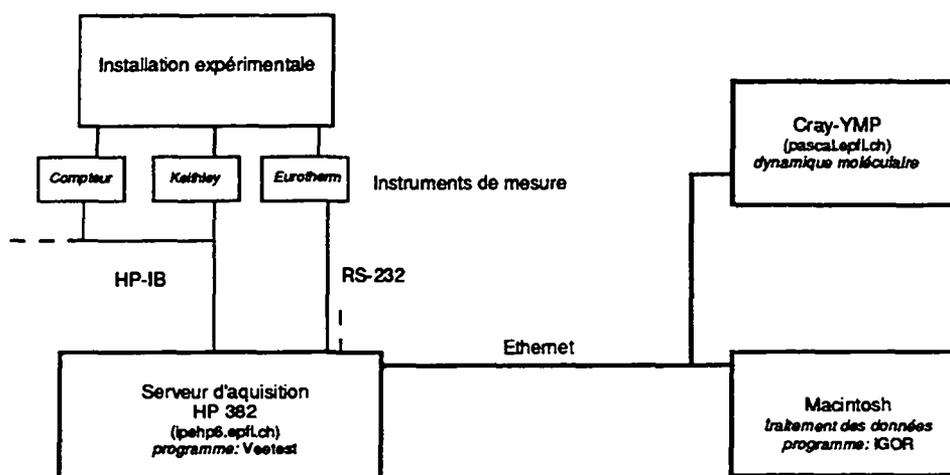


Figure 3.8: Schéma de la réalisation informatique de l'acquisition et du traitement de données. Voir texte pour les détails.

- RS-232 pour le contrôle du contrôleur de température (Eurotherm 906 EPC) et de l'analyseur de gaz résiduels (Leybold PGA100)

Le programme d'acquisition utilisé est un interpréteur graphique développé par Hewlett-Packard nommé Veetest qui permet d'interfacer facilement des instruments et qui possède des possibilités graphiques intéressantes. Ce système permet une programmation modulaire, où chaque module exécute un certain type d'opérations est représenté sous la forme d'une boîte. Le programme lui-même s'écrit comme un organigramme en reliant ces boîtes par des traits, dans lesquels est transportée l'information. Il y a possibilité d'exécuter et d'échanger des informations relativement facilement avec des routines écrites dans n'importe quel langage de programmation. Certaines de nos routines sont écrites en C.

Les données ainsi que tous les paramètres importants liés à une mesure sont écrits dans un fichier avec un format très général (c.f. annexe B). Ceci forme le fichier de mesure qui ne sera jamais modifié. Un second programme écrit avec la fonction UNIX *awk*, transforme alors ces données et crée un fichier dans un format lisible directement par le programme d'analyse des données. Tous les fichiers sont enregistrés automatiquement dans une arborescence selon la date de mesure et acquièrent un nom unique pour chaque mesure.

Le réseau Ethernet de l'EPFL permet alors de monter (par NFS) une partie du disque du serveur d'acquisition (*ipehp6.epfl.ch*) sur un Macintosh et d'avoir accès ainsi directement aux données. Il n'y a donc pas de fastidieux transferts de fichiers entre les différentes machines. L'analyse se fait alors sur un Macintosh à l'aide du programme IGOR qui permet un traitement des données ainsi qu'une visualisation aisés.

Les simulations de dynamique moléculaire ont eux été calculées en majorité sur un CRAY-YMP (pascal.epfl.ch) ainsi que sur des stations Silicon Graphics (ipesg2.epfl.ch).



## Chapitre 4

# Déposition d'Ag thermique sur du Pd(100)

Sans revenir dans le détail sur les raisons du choix du système Ag / Pd(100), rappelons juste ceci. Nous cherchions un système où les atomes déposés seraient immobiles à basse température du substrat, ce qui n'avait pas été possible pour l'Ag / Pt(111), le système que nous avons étudié précédemment. Une surface plus ouverte devrait rendre la mobilité plus difficile.

Le système Ag sur Pd(100) a déjà été étudié expérimentalement par Auger [GG82] et par diffraction d'électrons Auger [CAW85]. Ces études montrent qu'il y a séparation de phase et croissance épitaxiale de la première couche d'argent sur le Pd(100) pour une température du substrat entre 300 et 500 K. D'autre part des calculs de dynamique moléculaire récents [PD94] montrent que le site d'adsorption situé dans le trou formé par quatre atomes de surface (four-fold hollow site) est énergétiquement plus favorable ( $E_{ads} = -2.67$  eV) que le site de substitution dans la première couche de surface ( $E_{ads} = -2.08$  eV), ce qui confirme les résultats expérimentaux. Les calculs de dynamique moléculaire donnent une barrière de diffusion par saut par-dessus le col formé par deux atomes ( $E_{dif} = 0.50$  eV) comme plus favorable que le mécanisme d'échange ( $E_{ech} = 1.34$  eV).

Des études sur des dépositions d'Ag sur les surfaces (111) [GG80, GG81, FSF+93, ESRF93] et (110) [PC90, PM92] ont montré que la croissance sur la surface (111) est épitaxiale entre 300 et 500 K avec séparation des phases. Alors que pour la surface (110), s'il n'y a pas de mélange à 300 K, un recuit à 520 K produit une interdiffusion d'Ag et de Pd, à 800 K la composition de la surface est  $Ag_{0.5}Pd_{0.5}$ .

Toutes ces mesures expérimentales ont été réalisées à des recouvrement importants ( $> 10\%$  ML). Aucune mesure de la croissance et de la dynamique à bas recouvrement n'a été réalisée sur ce système jusqu'ici. Différentes questions se posent. L'argent évaporé d'un four possède une énergie thermique de l'ordre de 0.16 eV, ce qui est faible en comparaison avec l'énergie de liaison (environ 3 eV) qu'il gagne en s'adsorbant sur la surface. La somme de ces deux énergies est grande en com-

paraison avec les barrières de diffusion typiques des systèmes métal sur métal. Les atomes d'argent doivent dissiper toute cette énergie pour se thermaliser sur la surface. Quelle va être l'influence sur la mobilité? A une température du substrat plus élevée les atomes deviennent mobiles. Est-ce que les mesures en hélium peuvent nous apprendre quelque chose sur la croissance et la dynamique à bas recouvrement?

Ces mesures constituent une étape essentielle avant les dépositions d'agrégats, en ce sens qu'elles nous permettent de caractériser la méthode de mesure (recouvrement des sections efficaces, détermination de la section efficace d'un adatome d'Ag sur une surface de Pd(100)) et de connaître la dynamique (diffusion, agrégation, dissociation) des atomes et des petits agrégats sur la surface en l'absence d'autres mécanismes tels que l'implantation des atomes incidents et la création de défauts ponctuels dus aux impacts.

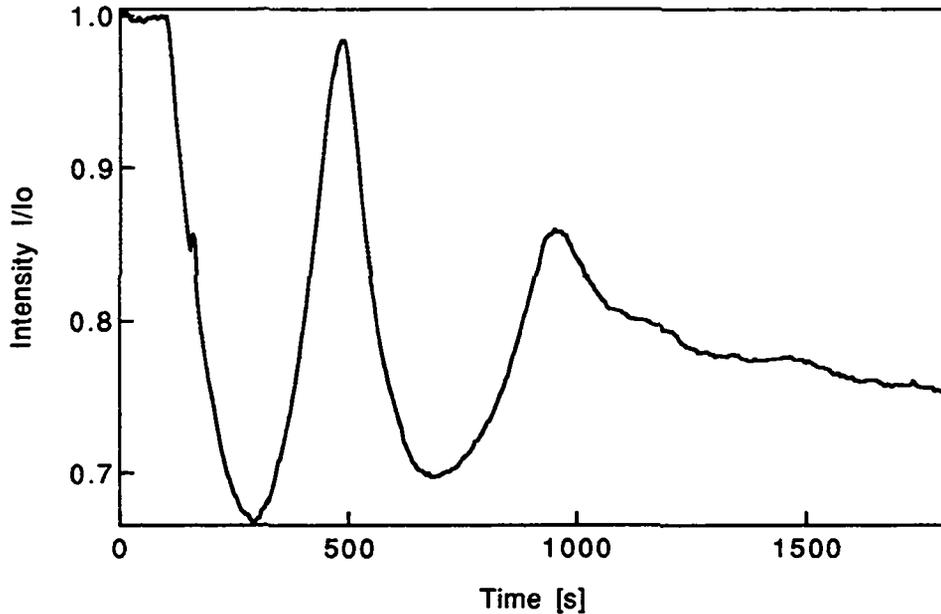
Ce chapitre va tenter de répondre à toutes ces questions et est organisé de la manière suivante. Après une description des calibrations nécessaires aux mesures (§§ 4.1 et 4.2), on s'intéressera à savoir si l'on peut stabiliser l'atome à basse température (§ 4.3). Enfin le § 4.4 étudie la dynamique des petites particules déposées sur le Pd(100). Ce chapitre fait une référence constante au chapitre 2, qui décrit en détails les outils d'analyse des mesures que nous avons utilisés.

## 4.1 Calibration du flux

Un point essentiel pour exploiter les mesures, consiste à pouvoir connaître précisément le recouvrement. Par chance il se trouve que le système que nous étudions a un mode de croissance de type Stranski-Krastanov [GG82], i.e. les deux premières couches croissent en épitaxie et ce n'est qu'ensuite que la croissance devient tri-dimensionnelle<sup>1</sup>. La figure 4.1 montre le résultat de la mesure en hélium d'une déposition de longue durée pour une température du substrat élevée. Le signal fait d'abord deux oscillations qui correspondent aux deux monocouches en épitaxie. Le maximum du signal correspond à la complétion d'une couche. Il suffit de mesurer le temps écoulé entre le temps initial et la complétion de la première couche et on a une excellente calibration du flux. Alors que l'intensité du signal est presque identique à l'intensité au temps  $t = 0$ , on observe que l'intensité du second maxima est plus faible, ce qui nous conduit à penser que la deuxième couche ne se complète plus parfaitement. Ceci explique pourquoi le temps écoulé entre le premier et le second maxima n'est pas égal au temps entre l'ouverture du four et le premier maxima. Après ces deux premières oscillations, le signal chute, signe d'une croissance tri-dimensionnelle<sup>2</sup>. La température du substrat est choisie de sorte que la mobilité des

<sup>1</sup>Ceci bien-sûr dépend aussi des conditions cinétiques dans lesquelles a lieu la croissance. A basse température du substrat la mobilité réduite des atomes peut rendre les choses plus compliquées.

<sup>2</sup>En fait on observe encore un petit maxima pour la troisième couche mais le signal d'hélium ne remonte plus jusqu'à une valeur proche de celui pour une surface propre.



**Figure 4.1:** Signal d'hélium en fonction du temps de déposition pour une déposition de longue durée à  $T_s = 400\text{ K}$  et une température du four de  $T_{\text{four}} = 1221\text{ K}$ . On observe la croissance du type Stranski-Krastanov où l'on a la complétion de deux couches en épitaxie avant une croissance tri-dimensionnelle

atomes sur la surface soit grande (pour construire des couches de la meilleure qualité possible, mais pas non plus trop grande, ce qui pourrait signifier une croissance par flux des marches (step flow) qui ne serait pas visible par l'hélium étant donné qu'à aucun moment on aurait une quantité de défauts plus importante. Il existe une gamme de température entre  $300$  et  $500\text{ K}$  où ces conditions sont remplies. La source d'atomes thermiques est stabilisée à 1 degré près, ce qui correspond une variation de  $\pm 10\%$  dans le flux.

La plupart de nos mesures ont été faites à une température de la cellule de Knudsen de  $T_f = 1171\text{ K}$ , ce qui correspond à un flux de  $R_{1171\text{K}} = 1/1043\text{ MLs}^{-1}$ . D'autres flux ont également été utilisés  $R_{1121\text{K}} = 1/2818\text{ MLs}^{-1}$  et  $R_{1221\text{K}} = 1/380\text{ MLs}^{-1}$

## 4.2 Correction du signal par rapport à la pollution

A basse température du substrat, on observe une contamination de l'échantillon dû au gaz résiduel. Cette contamination provoque une chute du signal de  $0.5\%$  par minute, ce qui se traduit par une pollution de  $5 \cdot 10^{-4}\text{ ML/min}$ . Les mesures sont corrigées par rapport à cette pollution en considérant que, en bonne approxi-

mation, celle-ci peut être décrite par une exponentielle décroissante. Au début de chaque mesure, on attend environ 150 s avant de lancer la déposition pour avoir une référence de la contamination. Sur cette partie de la mesure on ajuste la fonction suivante

$$I_{fit}(t) = \gamma_1 + \gamma_2 \exp -\gamma_3 t \quad (4.1)$$

où  $t$  est le temps de la mesure et  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  les paramètres libres de l'ajustage. La mesure est corrigée et normalisée en divisant le signal mesuré  $I_{mes}$  par cette fonction.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_{mes}(t)}{I_{fit}(t)}. \quad (4.2)$$

La figure 4.2 montre une mesure typique avant et après la correction de la pollution. Le zéro du temps de déposition est déterminé (à cause de la discrétisation de l'acquisition) par l'intersection d'une seconde fonction exponentielle, du même type que celle de l'équation (4.1), (ajustée sur les mesures corrigées et sur le début de la déposition) avec la droite  $I/I_0 = y = 1$ .

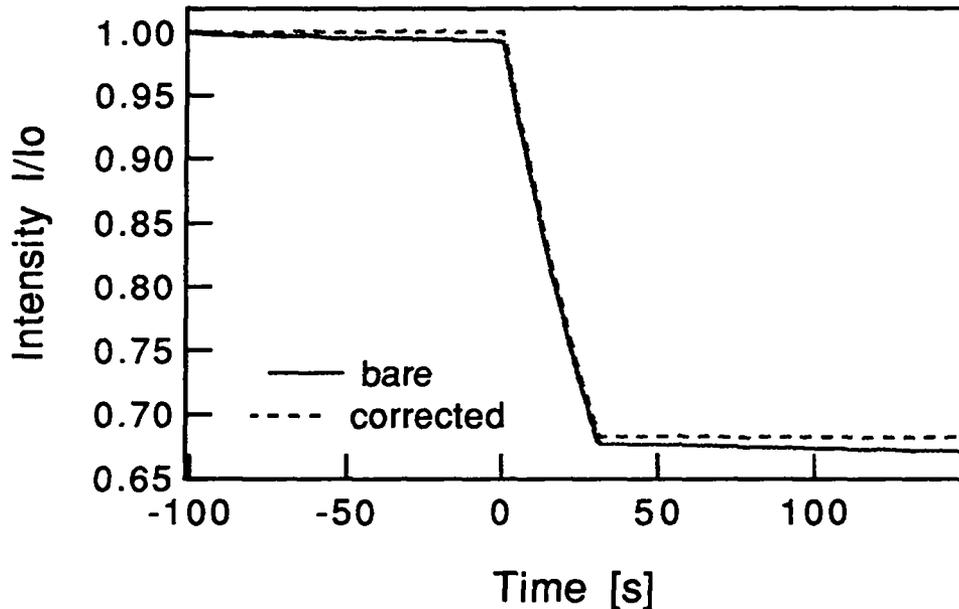
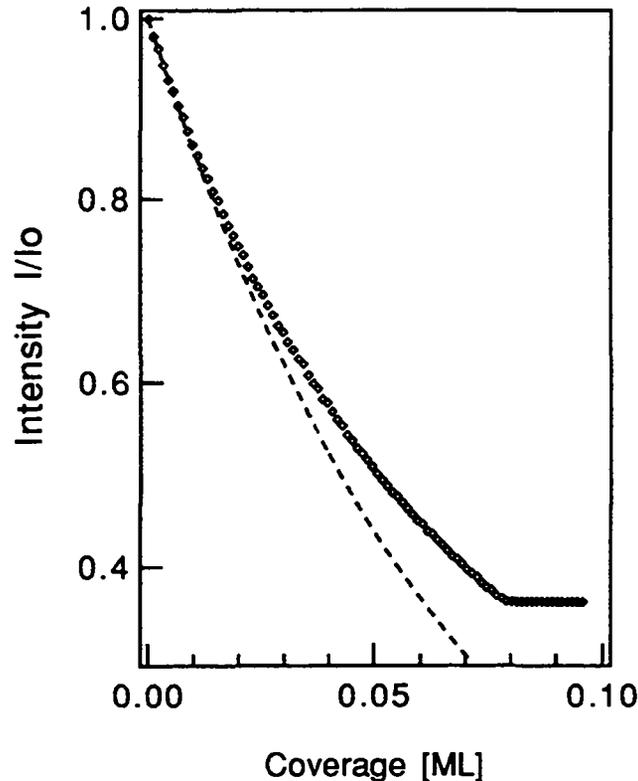


Figure 4.2: Mesure typique a) avant et b) après la correction de la pollution. Noter que lorsque la déposition est arrêtée, le signal corrigé est parfaitement plat. C'est exactement ce à quoi l'on s'attend à 80 K si il n'y a pas de mobilité activée thermiquement.

### 4.3 Mesures statiques

La figure 4.3 montre le signal d'hélium comme fonction du recouvrement entre 0 et 8% ML, ainsi que l'équation (2.3) dite de *gaz de réseau* où l'on a ajusté le paramètre

$\Sigma_a$  sur ces mesures dans une gamme de recouvrement de 0 à 1% ML. Rappelons pour mémoire que cette équation décrit une situation où les atomes sont distribués aléatoirement sur la surface.



**Figure 4.3:** Intensité du signal spéculaire d'hélium en fonction du recouvrement entre 0 et 8% ML pour une déposition à  $T_s = 80K$ . Les points représentent les mesures alors que la ligne traitillée est un ajustage de entre 0 et 1% du modèle *gaz de réseau*

On observe que les données sont bien reproduites jusqu'à 2% ML. Pour des recouvrements plus importants, l'atténuation mesurée est plus faible que celle du *gaz de réseau*. Ceci signifie que la distribution des particules ne peut plus être considérée comme uniforme. Les agrégats ne sont plus formés seulement statistiquement par les atomes incidents, mais une mobilité additionnelle doit intervenir. Nous allons y revenir plus tard.

#### 4.3.1 Section efficace du *gaz de réseau* $\Sigma_{lg}$

On définit la section efficace *gaz de réseau*  $\Sigma_{lg}$ <sup>3</sup> comme la section efficace mesurée en ajustant l'équation (2.3) sur une déposition entre 0 et 1% de recouvrement. On a

<sup>3</sup>On verra par la suite pourquoi il est utile de la distinguer de la section efficace atomique réelle.

ainsi une *section efficace effective* (cf. § 2.2.3) qui varie en fonction de la température à laquelle se fait la mesure.  $\Sigma_{lg}$  a été mesurée pour des températures du substrat allant de 80 à 1000 K. Les sections efficaces ainsi mesurées sont reportées en fonction de la température dans la figure 4.4.

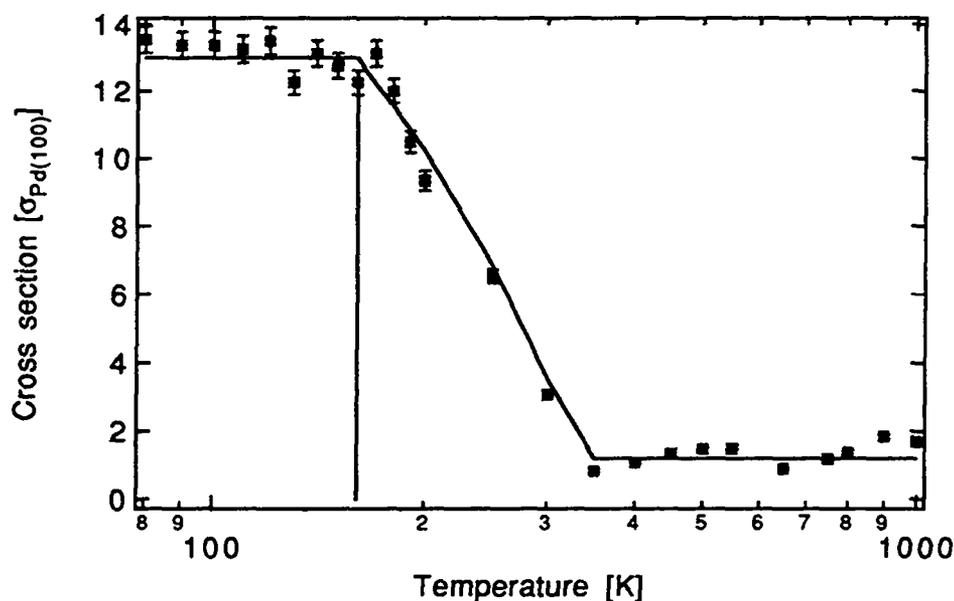


Figure 4.4: Section efficace  $\Sigma_{lg}$  ajustée sur des dépôts entre 0 et 1% ML en fonction de la température.  $R = 1/1043$  ML/s.

On constate que la section efficace est constante au-dessous de 160 K, ce qui montre que, dans l'échelle de temps de l'expérience (typiquement 10 s), la morphologie de la surface ne change pas avec la température. On en déduit facilement que dans cette gamme de température, la mobilité des petites particules et des atomes, activée thermiquement est négligeable. Dans ces conditions,  $\Sigma_{lg}$  peut être considéré comme une mesure de la section efficace atomique  $\Sigma_a$  et vaut  $\Sigma_{lg} = (13.0 \pm 0.7)\sigma_{Pd(100)} = 98 \pm 5 \text{ \AA}^2$ .

Au dessus de 160 K on observe une chute rapide de  $\Sigma_{lg}$ ; ceci provient de la mobilité progressive des particules avec la température. Les atomes se regroupent à cause de leur grande mobilité en des structures plus grandes, il y a donc moins de défauts ponctuels sur la surface et par conséquent une destructivité plus faible (cf. § 2.1.4). Nous allons dans un premier temps nous atteler à étudier cette mobilité à basse température et ensuite nous ferons une analyse détaillée des mesures dynamiques.

### 4.3.2 Mobilité transitoire

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, l'énergie que doit dissiper un atome incident avant d'être thermalisé sur la surface est importante en comparaison

des barrières de diffusion typiques sur une surface métallique. On peut donc fort bien imaginer qu'un atome incident sur une surface, ait le temps de se déplacer de quelques pas avant d'être thermalisé. Ce phénomène a d'ailleurs été proposé pour expliquer un certain nombre de mesures expérimentales [EJ89, WE92, AW94]. Pour voir si nos mesures pouvaient être reproduites en tenant compte d'un tel mécanisme, nous avons écrit un programme de simulation Monte-Carlo où nous avons permis à chaque atome déposé sur la surface de faire un certain nombre de sauts dans des directions aléatoires. Ce calcul révèle qu'il faut que chaque atome puisse faire 6 sauts pour que le signal calculé (avec la formule (2.4) au § 2.1.9) soit en accord avec les mesures. La figure 4.5 montre le résultat d'une simulation en comparaison avec le signal mesuré. L'accord est parfait.

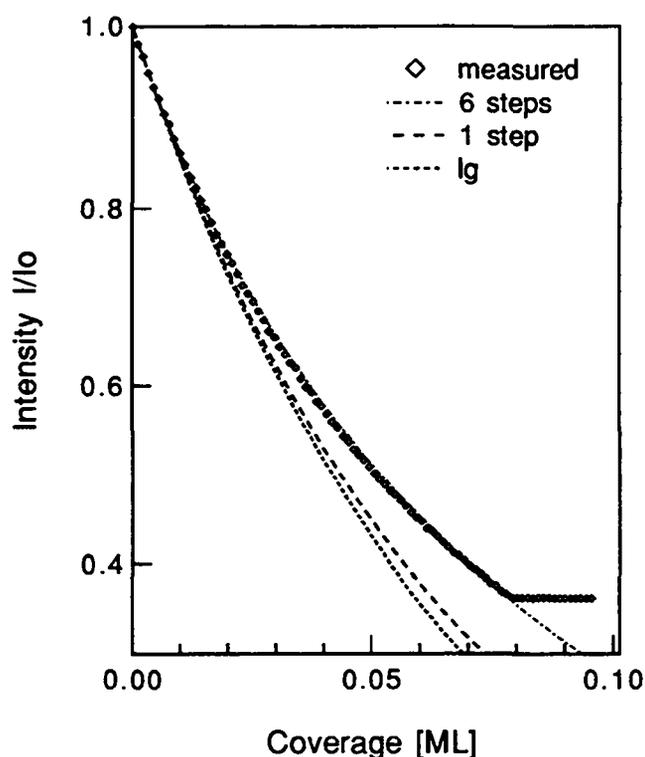


Figure 4.5: Signal d'hélium spéculaire pour une déposition à 80 K. Comparaison avec les simulations Monte-Carlo de mobilité transitoire de 1 et 6 pas dans des directions aléatoires.

### 4.3.3 Modification de la barrière de potentiel dû à la proximité

Imaginons maintenant un autre modèle où un atome incident se pose à proximité d'un adatome préexistant sur la surface. Il se peut que la présence de cet adatome

modifie localement la densité électronique sur la surface de sorte à abaisser la barrière de potentiel entre ces deux atomes, ou qu'un mécanisme d'un autre type, fasse que la zone de capture des adatoms incidents soit plus grande que celle constituée uniquement par ses plus proches voisins.

### Différentes zones de capture

Ce type de mobilité peut être décrit par des équations probabilistes statiques où l'on introduit autour de chaque atome une zone de capture pour les atomes incidents (voir § 2.1.9). Tout le problème consiste donc à choisir la bonne dimension de la zone de capture. Pour ce faire nous en avons choisi quatre différentes, que nous allons confronter avec les mesures.

**lg** Cette zone de capture s'étend seulement aux huit proches voisins d'un atome central et à leurs équivalents pour des agrégats. Ceci dépeint le cas où il n'y a pas de mobilité, c'est à dire que les atomes sont répartis statistiquement sur la surface, c'est le *gaz de réseau* (lattice gas *lg* en anglais).

**1c** La zone de capture avec une mobilité de un site court *1c*, où plus précisément, l'atome est autorisé à faire un seul pas en franchissant un col entre deux atomes de surface.

**1l** Dans cette zone de capture l'atome est admis à faire soit un pas court, soit un pas long *1l* (l'atome saute par dessus un atome de surface<sup>4</sup>).

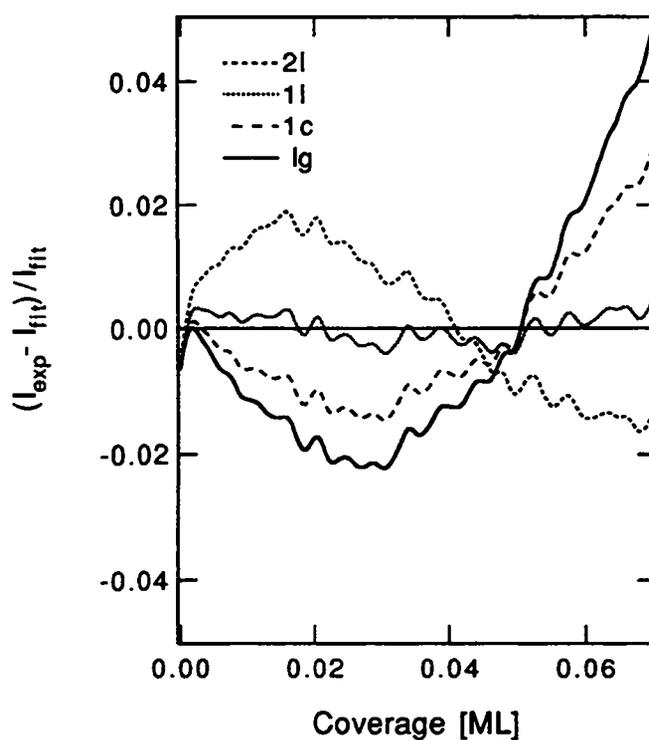
**2l** Le potentiel de surface est perturbé sur une distance de deux sites interatomiques, de telle sorte que les atomes se trouvant dans cette zone soient capturés.

La figure 2.3 à la page 27 représente ces différentes zones de captures pour le cas du trimère.

Pour décider laquelle d'entre celles-là décrit le mieux la réalité, nous avons calculé les distributions en taille des agrégats pour chaque type de zone de capture au moyen de la procédure décrite au §2.1.9. Puis nous avons ajusté la section efficace atomique sur une mesure expérimentale pour un recouvrement variant de 0 à 7% ML. Remarquons que la section efficace est le seul paramètre de libre dont nous disposons. Le résultat de cet ajustage nous livre une section efficace atomique qui diffère suivant le modèle choisi, dont nous discuterons plus tard, et une fonction  $I_{fit}(\theta)$ . Si l'on représente maintenant la différence relative par rapport au signal mesuré  $(I_{fit} - I_{mes})/I_{fit}$ , on obtient une mesure de la qualité de l'ajustement obtenu. La figure 4.6 montre le résultat de ces ajustages sur la mesure d'une déposition à basse température. L'analyse de cette figure montre clairement que seul le modèle *1l* est capable de reproduire correctement les mesures expérimentales.

---

<sup>4</sup>Où alors le contourne en faisant deux sauts.



**Figure 4.6:** Comparaison entre les différents modèles de zones de captures. On a représenté la différence relative entre l'ajustage (entre 0 et 7% ML) sur  $\Sigma_a$  pour chaque modèle et la mesure de l'intensité d'hélium pour une déposition à  $T_s = 80 K$ .

On observe le même résultat pour toutes les dépositions entre  $T_s = 80$  et  $160$  K. Ceci signifie que si c'est bien une modification du potentiel qui est à l'origine de cette mobilité, elle doit être importante. La barrière doit être au moins deux fois plus faible pour montrer une *mobilité activée par la proximité* déjà à  $T_s = 80$  K alors que la mobilité sur une terrasse n'est activée qu'à partir de  $T_s = 160$  K. Nous reviendrons sur ce point plus tard (§ 4.3.4).

Au-delà de  $160$  K, il y a un changement drastique résultant de la mobilité des adatoms comme le montre la figure 4.7. Les ajustages sur la section efficace sont incapables de reproduire les mesures. Cela montre bien que au-delà de  $160$  K, il a un phénomène nouveau que l'on ne peut décrire avec des modèles statiques. Par ailleurs on remarque que le modèle  $2l$  est celui qui est le plus proches des mesures; cela n'est pas étonnant étant donné que la mobilité des atomes fait que des atomes sont capturés dans une région plus large qu'auparavant.

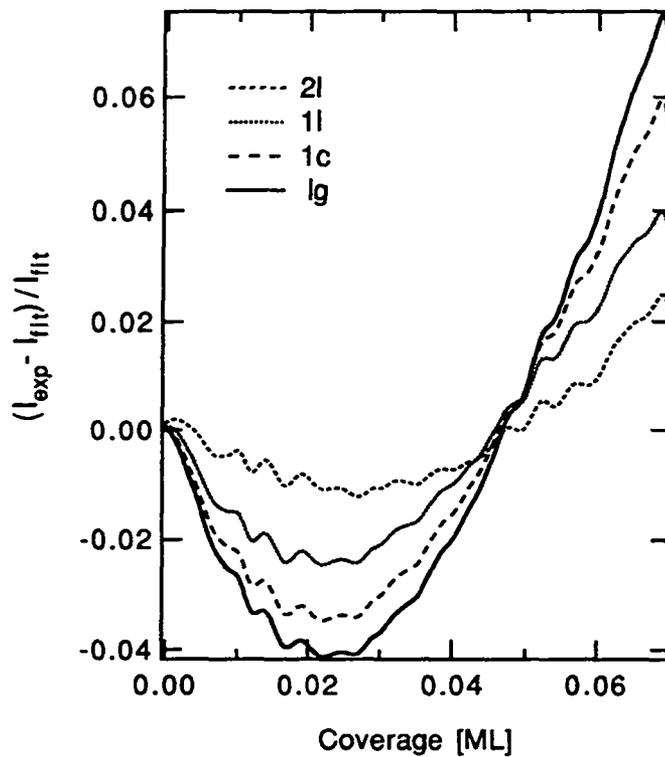


Figure 4.7: Comparaison entre les différents modèles de zones de captures. On a représenté la différence relative entre l'ajustage (entre 0 et 7% ML) sur  $\Sigma_a$  pour chaque modèle et la mesure de l'intensité d'hélium pour une déposition à  $180$  K.

### La section efficace atomique

La section efficace atomique qui est extraite de l'ajustage décrit au paragraphe précédent vaut, pour le modèle *1l*

$$\Sigma_{1l} = 2\sigma_1 = 14.4 \pm 0.7 \sigma_{Pd(100)} = 109 \pm 5 \text{ \AA}^2 \quad (4.3)$$

Cette valeur est à comparer avec la mesure de la section efficace *gaz de réseau* qui était présentée précédemment. Il y a une différence de 11% entre les deux valeurs. Nous considérons  $\Sigma_{1l}$  comme plus proche de la section efficace atomique réelle, étant donné la manière dont elle est extraite des mesures. Pour des recouvrements vraiment très faibles, i.e. lorsque toutes les particules sur la surface sont des adatoms, alors  $\Sigma_{lg}$  devrait tendre vers  $\Sigma_{1l}$ .

### Distribution des particules

Les probabilités de présence  $n_i$ , où  $i$  est la taille de l'agrégat sont représentées sur la figure 4.8 comme fonction du recouvrement pour tous les modèles. On note une différence considérable de distribution de taille des particules pour les différents modèles. Pour le gaz de réseau *lg* la distribution est largement dominée par les atomes isolés, la densité d'atomes augmente jusqu'à un recouvrement de 10% ML; les tetra et pentamères sont quantité négligeable. Pour tous les autres modèles, la densité des monomères passe par un maximum avant un recouvrement de 10% ML. Il est clair que l'importance de la densité des agrégats augmente beaucoup avec la dimension de la zone de capture. Le fait que la distribution en pentamères devienne dominante pour les grandes zones de capture résulte du fait que l'on ne décrit pas les particules plus grandes que 5 atomes dans ces simulations, il n'y a donc pas moyen de détruire un pentamère pour créer un hexamère. Pour le modèle *2l* cette description n'est clairement pas suffisante pour un recouvrement plus grand que 5%. Quoi qu'il en soit on voit que la mobilité à basse température change profondément l'état de la surface, comparé à une simple distribution aléatoire des particules.

L'examen de la distribution de particule obtenue avec le modèle *1l* qui décrit le mieux les mesures expérimentales, révèle que la densité d'atomes est environ deux fois plus faible que dans le cas du gaz de réseau, elle est maximale aux alentours de 4% de recouvrement et décroît ensuite au profit des densités en dimères et trimères essentiellement.

#### 4.3.4 Discussion

La figure 4.9 présente en guise de récapitulatif, le signal d'hélium en fonction du recouvrement pour une déposition à basse température. En a) on a représenté en plus des mesures le résultat des modèles *lg* et *1l* pour lesquels nous avons ajusté, pour un recouvrement allant de 0 à 1% ML la section efficace atomique. En b) sont

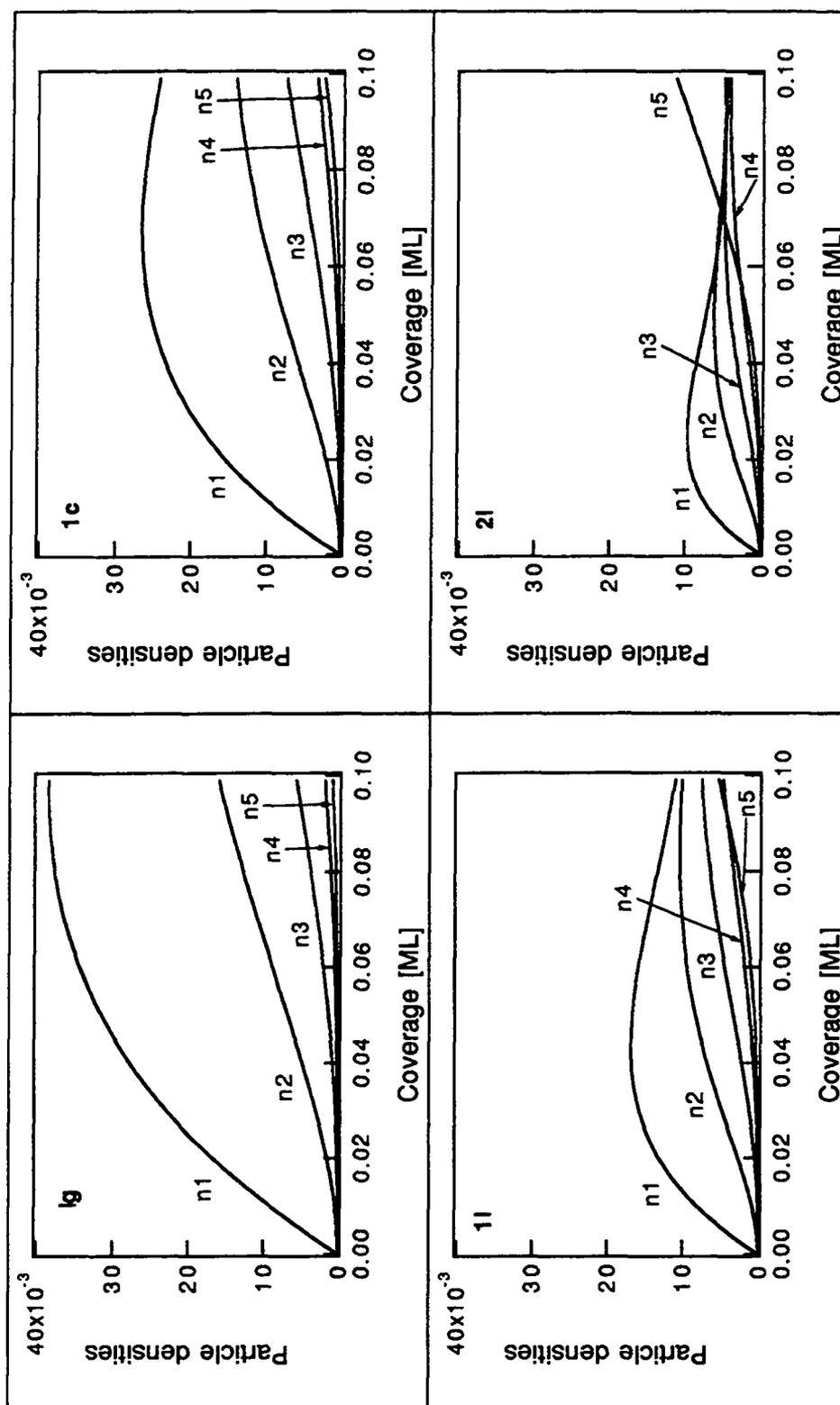
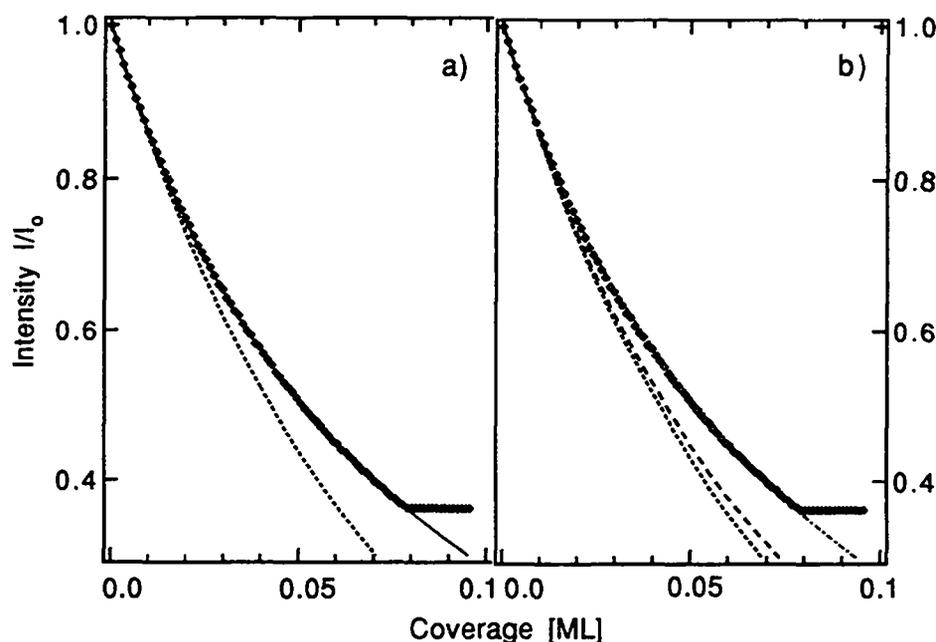


Figure 4.8: Densité de i-mères calculées en unité de sites de Pd(100) [ $1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ] comme fonction du recouvrement pour les différents modèles *lg*, *1c*, *1l* et *2l*.

représentés en plus des mesures et du modèle  $lg$ , les résultats du calcul Monte-Carlo pour 1 et 6 pas de mobilité transitoire.



**Figure 4.9:** Intensité d'hélium spéculaire pour une déposition à 80 K. Pour aider à la comparaison on a représenté en plus et à la même échelle: a) le résultat du modèle  $lg$  et du modèle  $ll$  et en b) les simulations avec une mobilité transitoire de 1 pas et 6 pas.

On voit que les mesures sont bien reproduites soit par un modèle de mobilité transitoire de 6 pas, soit par le modèle  $ll$  qui prend en compte une mobilité d'atomes voisins d'un site (pas court et long). Certains résultats expérimentaux ont été expliqués à l'aide d'une mobilité transitoire: Abrams et Weiss [AW94] ont observé par microscopie à effet tunnel, cette mobilité transitoire pour le Xe sur le Pt(111) à  $T_s = 4$  K, température à laquelle la diffusion est gelée. Egelhoff et Jacob [EJ89] ont proposé cette idée pour expliquer le fait qu'ils observaient des oscillations de leur signal RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) à 77 K lors de la croissance de Fe et de Cu sur de l'Ag(100). Depuis, d'autres explications ont été proposées pour le même phénomène sur d'autres systèmes [KPVC90, SN93].

D'autres résultats expérimentaux ainsi que plusieurs simulations numériques tendent à montrer qu'il n'existe pas de mobilité transitoire. Wang et Ehrlich [WE91a] ont démontré par des mesures FIM que les atomes s'adsorbaient avec une proportion égale sur les sites fcc et hcp d'une surface d'Ir(111), qui n'ont pas la même énergie de liaison. Ils en concluent que les atomes s'adsorbent sur le site le plus proche du point

d'impact; s'il y avait une diffusion transitoire, les atomes se trouveraient en majorité sur les sites les plus favorables énergétiquement. Sanders et DePristo [SD91] en étudiant l'homoépitaxie sur différentes surfaces (100) de métaux de transition, sont arrivés à la conclusion qu'il n'y a pas de mobilité transitoire excepté un faible effet pour l'Ag. Blandin et Massobrio [BM92] trouvent que les atomes d'Ag déposés avec une énergie incidente de 5 eV font un trajet d'au plus 5 Å sur le Pt(111)<sup>5</sup>. DeLorenzi et Ehrlich [LE93] ont également étudié le transfert d'énergie lors de la condensation d'un atome sur un cristal en utilisant des potentiels de Lennard-Jones. Là aussi, le transfert d'énergie est très efficace, seuls les atomes qui entrent en collision frontale avec un atome de surface peuvent montrer une très légère mobilité. Stoltze et Nørskov [SN93], on montré que dans le cas de la croissance homo-épitaxiale du Cu(111), la dissipation d'énergie est suffisamment rapide pour que des atomes de Cu s'accommodent sur des îlots de 3 atomes seulement.

Le grand nombre de sauts nécessaire pour le modèle de la mobilité transitoire, nous fait penser que cette explication ne tient pas en regard des conclusions citées ci-dessus. Pour ces raisons, nous considérons l'interprétation qui considère une modification du potentiel de surface à cause de la présence initiale d'un atome comme plus vraisemblable.

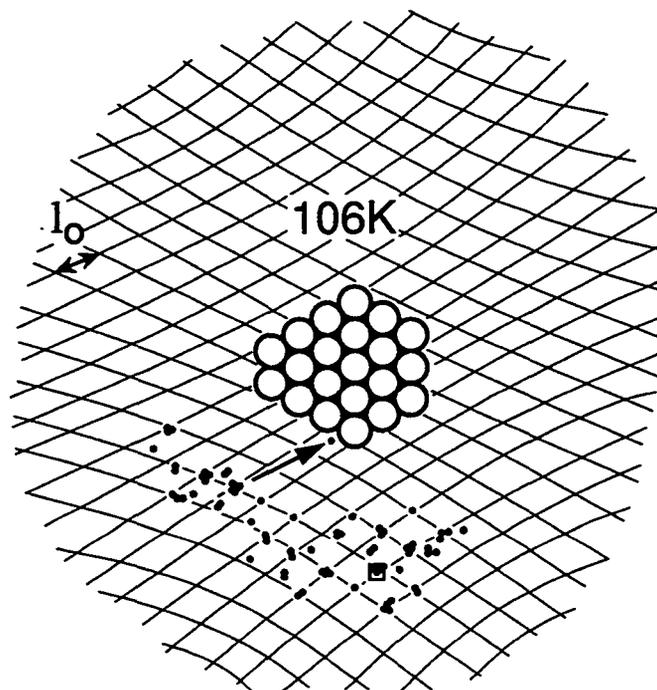
Des résultats rapportés par Wang et Ehrlich [WE93a, WE93b] en microscopie ionique à effet de champ (Field Ion Microscopy (FIM)) nous confirment dans cette idée. Ils ont réalisé les expériences suivantes: Au sommet de leur pointe de monocristal d'Ir coupé selon le plan (111), ils ont préparé par évaporation de champ, un agrégat de 10, 12, ou 21 atomes d'Ir au centre de leur échantillon. Ils ont ensuite laissé diffuser un adatome d'Ir sur le plan autour de cet agrégat en marquant les positions de l'adatome après chaque pas<sup>6</sup>. De cette manière, ils obtiennent une carte avec les positions successives de l'adatome, jusqu'à ce qu'il se fasse piéger par l'agrégat. La figure 4.10 montre un résultat typique de leur expérience. On observe qu'il y a une zone vide autour de l'agrégat où l'on n'a jamais observé l'adatome. Tout se passe comme si l'adatome évitait de s'approcher trop de l'agrégat, puis tout à coup il franchit toute la zone libre pour venir s'attacher à lui.

Ces mesures ont été complétées par d'autres expériences, où un agrégat central ayant été préparé de la même manière, ils ont déposé un atome sur la surface à basse température 25 K, ensuite ils ont observé avec le FIM l'endroit où l'adatome

---

<sup>5</sup>A ce sujet, on peut faire plusieurs remarques. D'abord une mobilité de 5 Å serait presque suffisante pour expliquer nos mesures, le modèle que nous considérons 11, implique une mobilité de 6.1 Å au maximum. Une modification de la barrière de potentiel due à la présence d'autres particules adsorbées pourrait suffire à faire le reste. Constatons toutefois que le système Ag/Pt(111) est plus favorable à une quelconque mobilité à cause de la surface (111) qui est dense. Enfin l'énergie à dissiper dans ce cas est plus du double que dans notre système.

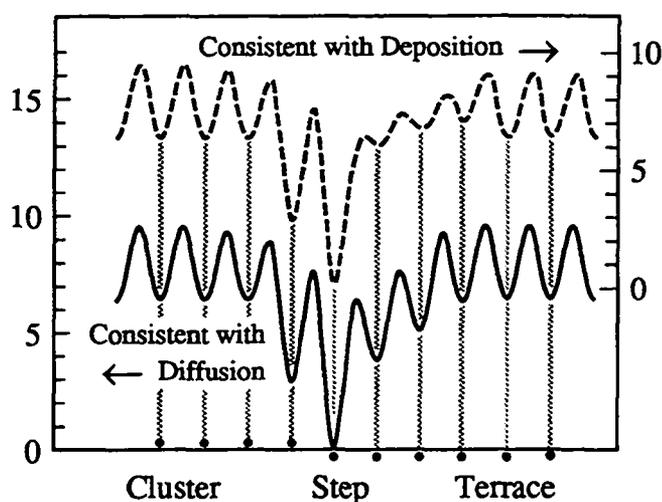
<sup>6</sup>La méthode consiste à imaginer la surface à basse température, puis de baisser la tension et de chauffer l'échantillon pendant un temps caractéristique pour que l'atome ne puisse faire en moyenne qu'un seul saut et de refroidir à nouveau l'échantillon. On a tout loisir alors d'augmenter à nouveau la tension et de faire une nouvelle image de la surface.



**Figure 4.10:** Expérience typique de diffusion d'un adatome à proximité d'un agrégat. L'atome se déplace autour de l'agrégat, puis migre d'un seul coup vers l'agrégat. Mesure réalisée par Wang et Ehrlich [WE93a].

s'adsorbe. L'adatome est ensuite désorbé par effet de champ et l'échantillon est prêt pour une nouvelle expérience. En répétant la même expérience un grand nombre de fois, ils obtiennent une carte des lieux d'adsorption préférés des atomes. A nouveau ils observent une zone vide large d'environ trois fois le paramètre de la maille de surface.

Pour expliquer leurs résultats Wang et Ehrlich proposent des barrières de potentiel qui sont consistantes avec leurs mesures (Fig. 4.11). La barrière de potentiel est abaissée à proximité d'une marche. Remarquons que cette mobilité observée par FIM, implique que les barrières de diffusion soient très réduites par rapport à la barrière de diffusion d'un adatome sur la surface. En effet, la mobilité d'un adatome d'Ir sur une surface d'Ir(111) étant observée pour un échantillon à une température d'environ 100 K [WE93a], les mesures de dépositions à basse température 25 K, signifient que les barrières de diffusion doivent être réduites d'un facteur 4 à proximité de l'agrégat. Dans nos mesures, il faudrait une réduction de plus de la moitié de la barrière de diffusion à proximité d'un autre atome (voir § 4.3.3) pour pouvoir les expliquer ainsi.



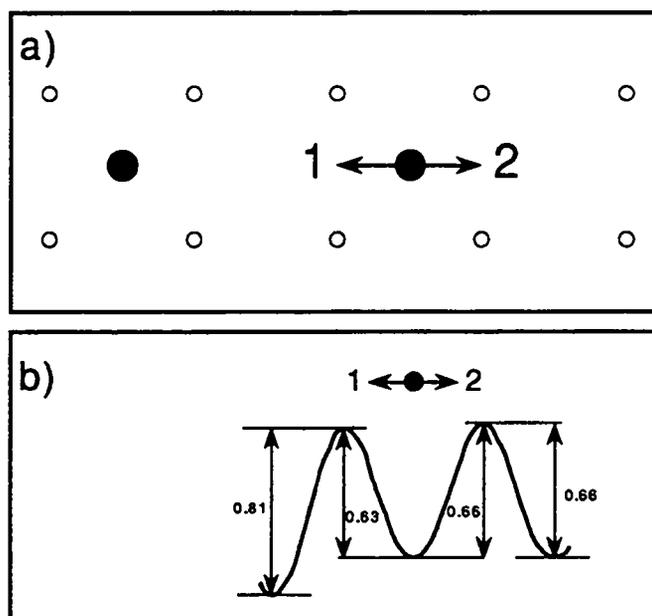
**Figure 4.11:** Forme de la barrière de potentiel à proximité d'une marche telle qu'elle est proposée par Wang et Ehrlich [WE93b]. En haut on voit un profil du potentiel consistant avec les mesures de diffusion alors qu'au-dessous est représenté le profil de potentiel consistant avec les mesures d'adsorption.

#### 4.3.5 Calculs de barrières statiques (MD-EAM)

Nous avons cherché une confirmation du fait que les barrières de diffusion sont profondément modifiées par la présence d'autres atomes sur la surface. Ainsi nous avons fait des calculs de barrières statiques de diffusion (cf. § 2.3.2) à proximité d'atomes ou d'agrégats sur la surface.

Le calcul de la barrière de diffusion statique d'un adatome d'Ag libre sur la surface de Pd(100) donne  $E_{dif} = 0.66$  eV. Des calculs analogues sur le même système mais avec des potentiels différents (Molecular Dynamics / Monte Carlo corrected effective medium) ont été réalisés par Perkins et DePristo [PD94], ils donnent une barrière de 0.5 eV, légèrement plus basse que celle qui sort de nos calculs.

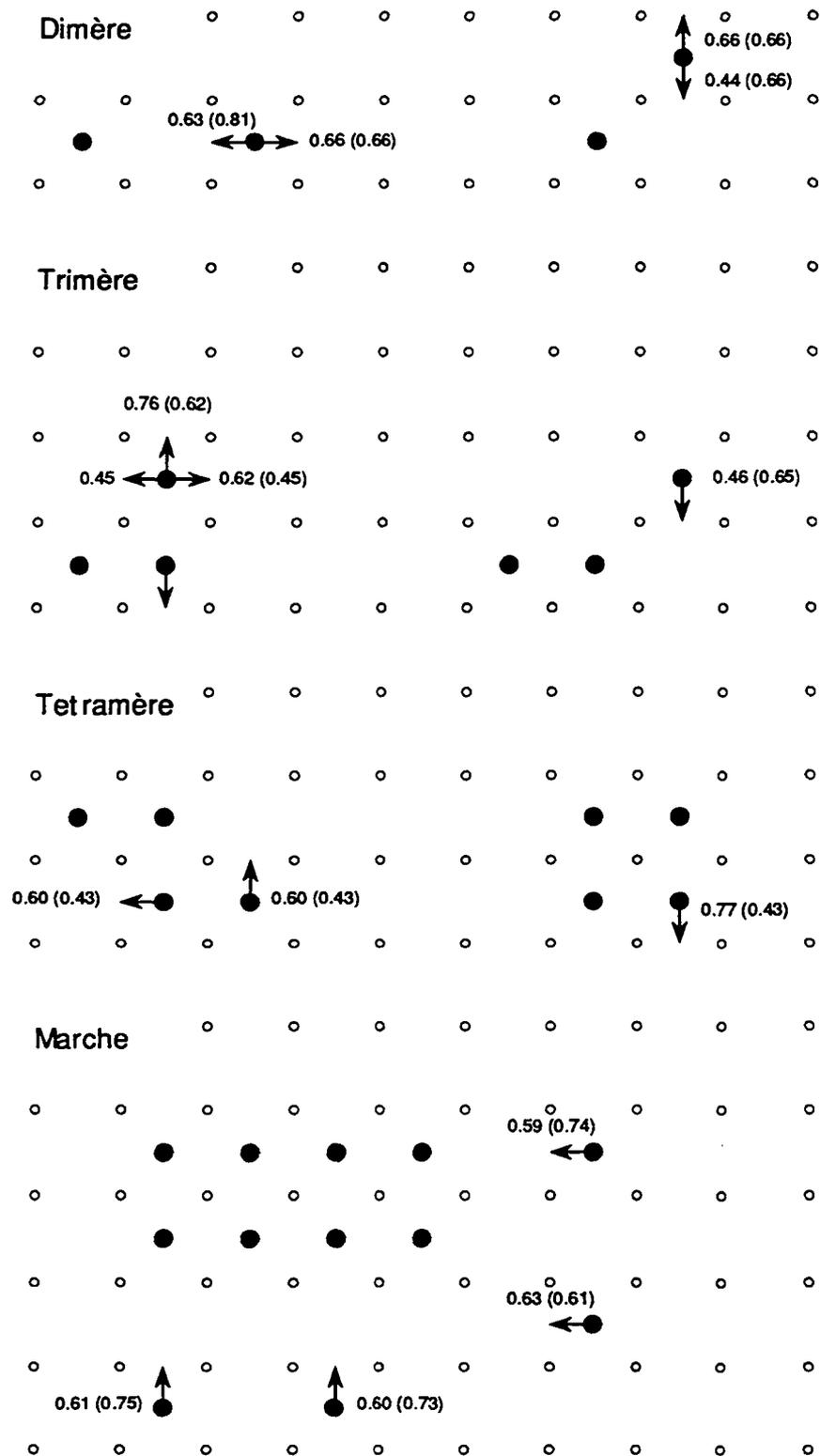
Nous avons calculé le profil de potentiel pour un adatome s'approchant d'un autre atome adsorbé sur la surface. La figure 4.12 présente le résultat de ce calcul. Le calcul donne bien une diminution de la barrière de diffusion lorsque l'on s'ap-



**Figure 4.12:** Profil de potentiel d'un adatome s'approchant d'un autre adatome sur la surface de Pd(100).

proche d'un adatome, mais de 5% environ, ce qui est très insuffisant pour permettre d'expliquer nos mesures. Nous avons calculé bon nombre de barrières de diffusion pour des adatoms s'approchant de structures légèrement plus grandes. Les résultats sont condensés sur la figure 4.13. La proximité d'autres adatoms diminue effectivement les barrières de diffusion statiques mais d'au maximum 19% par rapport à la barrière de diffusion de l'adatom isolé  $E_{dif}$ . La seule barrière qui soit réellement réduite est celle qui sépare un atome en position deuxième voisin (liaison longue) et d'un atome en position premier voisin (liaison courte).

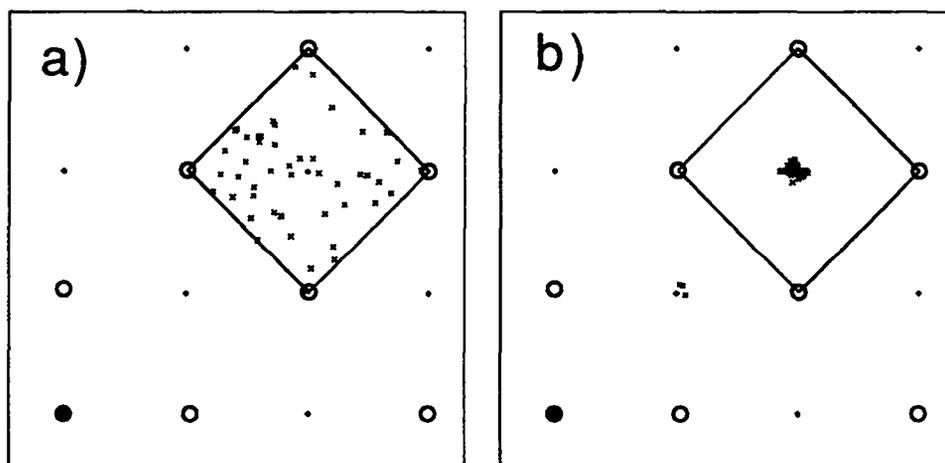
Liu et Adams [LA93] ont calculé les barrières statiques de diffusion d'un adatome de Ni vers une marche sur les surfaces (111), (110) et (100) du Ni avec des potentiels EAM. Ils ont également obtenu une diminution de la barrière de diffusion. Pour la surface (100), la barrière est abaissée d'environ 5% par rapport à celle de l'adatom libre  $E_{dif}$ . Dans le cas de la surface (111), la diminution est de 30 à 60% pour les



**Figure 4.13:** La figure ci-dessus présente une compilation de calculs de barrières de diffusion statiques pour des atomes proches de petits agrégats. Les chiffres indiquent la valeur de la barrière dans le sens indiqué par la flèche alors que les chiffres entre parenthèse indiquent la barrière de potentiel dans le sens inverse à la flèche.

adatoms en position troisièmes voisins, suivant le type de marche que l'on considère alors que les adatoms en position deuxième voisins ne sont eux tout simplement pas stables et sont attirés vers la marche même à 0 K. Cela pourrait expliquer partiellement les résultats expérimentaux de Wang et Ehrlich, c'est néanmoins insuffisant pour les expliquer complètement; en effet la zone de déplétion qu'ils observent est beaucoup plus grande que celle qui serait libérée par une diffusion même complète des adatoms en position deuxième et troisièmes voisins vers la marche, d'autre part rappelons que la barrière devrait être 4 fois plus basse que  $E_{dif}$ . Il est donc clair que les calculs de barrière statique ne peuvent expliquer quantitativement nos mesures, ni celles de Wang et Ehrlich [WE93b].

Nous avons simulé des dépositions d'atomes d'Ag sur du Pd(100) en nous intéressant à un éventuel effet combiné entre la réduction des barrières et une mobilité transitoire des particules incidentes. Les atomes d'Ag arrivent avec une incidence normale sur la surface à 0 K et une énergie initiale de 0.16 eV (ce qui correspond à l'énergie thermique moyenne des atomes sortis d'un four à 900 C). Les positions initiales ont été choisies aléatoirement de telle sorte qu'elles se trouvent dans la maille élémentaire représentée sur la figure 4.14. Ces dépositions ont été répétées



**Figure 4.14:** a: Distribution des points d'impact des atomes incidents dans un site proche d'un adatome d'Ag (en noir) préexistant sur la surface (atomes de Pd de la surface en blanc), b: Positions finales des atomes une fois thermalisés.

une cinquantaine de fois pour obtenir une certaine statistique et la figure 4.14 a) montre la répartition des points d'impacts. Les atomes sont accélérés vers la surface dès qu'ils ressentent sa présence, et gagnent en tout 2.98 eV d'énergie d'adsorption (à comparer avec les 2.67 eV obtenus pour le même système par Perkins et DePristo [PD94]), ils entrent en collision avec la surface de Pd(100) et dissipent leur énergie, on interrompt la simulation une fois qu'ils se sont thermalisés.

La figure 4.14 b) montre les positions des atomes incidents une fois thermalisés. On constate qu'un certain nombre d'atomes se déplacent en direction de l'atome

d'Ag déjà adsorbé sur un site voisin. C'est d'ailleurs la seule mobilité qui soit observée. Il y a donc un effet, toutefois celui-ci reste bien insuffisant pour expliquer l'expérience. En effet le modèle que nous avons utilisé pour reproduire nos mesures exigerait que la totalité des atomes incidents dans la maille de la figure 4.14 se déplacent, or les calculs ne montrent que 6% des atomes qui se déplacent.

La conclusion de ces simulations est que l'effet combiné entre la réduction des barrières et la mobilité transitoire des atomes incidents ne permet pas d'expliquer quantitativement nos mesures. L'énergie d'adsorption est dissipée très rapidement et très efficacement lors de la collision, comme c'était le cas dans les références citées précédemment [WE89, SD91, BM92, LE93, SN93].

Il se pourrait que la méthode EAM utilisée pour dériver les potentiels, ne décrive pas suffisamment bien les propriétés de surface, étant donné la faible coordination des atomes qui s'y trouvent ou s'y adsorbent (cf. § 2.1.1). Ceci permettrait d'expliquer les différences entre ce que suggèrent les mesures et le résultat des calculs. Nous reviendrons sur cette question au § 5.3.2.

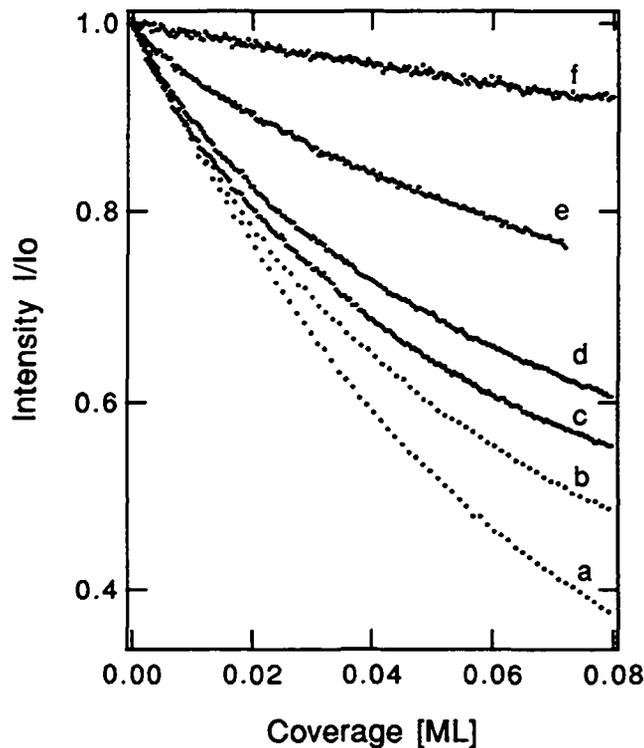
#### 4.3.6 Conclusions

Nous avons une évidence expérimentale qu'il y a une mobilité des atomes, même bien au-dessous de la température à laquelle la mobilité des atomes d'Ag est activée. Il est possible de reproduire les mesures en utilisant un modèle qui considère que tous les atomes d'Ag incident dans une zone de environ 6.1 Å autour d'un atome préexistant sur la surface, sont capturés par celui-ci. Les calculs de dynamique moléculaire ne nous ont pas permis d'expliquer quantitativement nos mesures. Le calcul des barrières de diffusion statique, montre bien une diminution de la barrière en se déplaçant vers une petite particule, mais cette réduction n'est pas suffisante. Les simulations des dépositions d'atomes n'ont pas permis de mettre en évidence une mobilité transitoire des atomes déposés, ni l'existence d'une importante focalisation des atomes incidents due à l'attraction des particules préexistantes sur la surface.

## 4.4 Mesures des paramètres de la diffusion

La figure 4.4 montre clairement qu'au-dessus de 160 K la section efficace effective  $\Sigma_{lg}$  change beaucoup avec la température du substrat, signe que la morphologie de la surface change elle aussi. Les adatoms deviennent mobiles et forment peu à peu des structures plus grandes. Entre  $T_s = 160$  à 350 K,  $\Sigma_{lg}$  décroît de manière monotone; dans cette gamme de température ont lieu des changements morphologiques de la surface dans des temps comparables à ceux de l'expérience (typiquement 10 s). Seules les mesures effectuées dans cette gamme de température pourront nous donner des informations sur les paramètres de diffusion de surface. Au-dessous de 160 K, comme on l'a vu dans le § 4.3, la situation est comme gelée, alors qu'au-dessus la dynamique est tellement rapide que dans le temps de l'expérience on ne voit qu'un système à l'équilibre. Cela se traduit par une section efficace effective quasi constante lorsqu'on mesure au-dessus de 350 K.

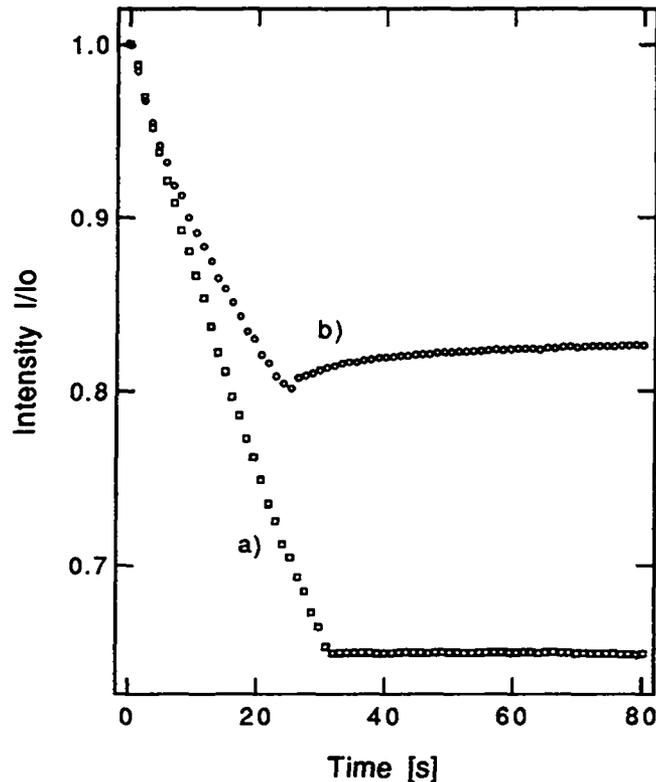
La figure 4.15 montre le signal spéculaire d'hélium en fonction du recouvrement pour différentes températures du substrat. A nouveau la mobilité des adatoms se



**Figure 4.15:** Intensité du jet d'hélium spéculaire en fonction de recouvrement pour des dépôts à a) 80 K, b) 190 K, c) 200 K, d) 210 K, e) 250 K, f) 750 K

manifeste par une destructivité plus faible. La figure 4.16 est même plus explicite, le signal est reporté en fonction du temps pour deux dépôts faites au même

flux  $R = 1/1043 \text{ ML/s}$ : a) est mesuré à  $T_s = 80 \text{ K}$  et b) à  $215 \text{ K}$ . Au temps  $t = 0$ , on ouvre l'obturateur de la cellule de Knudsen pendant un temps d'environ  $25 \text{ s}$  (environ  $2\% \text{ ML}$ ). Pendant la déposition le signal chute à nouveau de manière différente suivant la température de l'échantillon et lorsque l'on ferme l'obturateur, le signal réagit très différemment d'un cas à l'autre: a) à basse température où les adatoms incidents sont immobiles, le signal reste stable, la surface est figée, alors que dans le cas b) les particules sont toujours mobiles lorsqu'on arrête la déposition et on observe une remontée du signal.



**Figure 4.16:** Signal d'hélium spéculaire en fonction du temps pour deux températures différentes: a)  $T_s = 80 \text{ K}$  et b)  $T_s = 215 \text{ K}$ . Les dépositions sont interrompues après environ  $25 \text{ s}$ .  $R = 1/1043 \text{ ML/s}$ .

Pour étudier la mobilité des particules, nous avons pris des séries de mesures, qui consistent en:

- Des dépositions allant jusqu'à  $8\% \text{ ML}$  de recouvrement pour différentes températures du substrat (semblables à la figure 4.15).
- Des dépositions d'environ  $2\% \text{ ML}$  d'Ag après lesquelles on observe la relaxation (comme dans la figure 4.16).

Nous allons dans les §§ suivants présenter le résultat de l'analyse de ces données en fonction du modèle de dépouillement choisi. Pour cela nous nous appuyons sur les modèles présentés au chapitre 2, §§ 2.1.10 et suivants.

#### 4.4.1 Mobilité du monomère

##### Modèle "base" sans zones de capture ni mémoire

La première étape consiste à choisir des fréquences de sauts  $\nu_i$  pour les petites particules. Les grandes particules sont considérées comme immobiles  $\nu_i = 0$  pour  $i \geq 3$ .<sup>7</sup> Ensuite avec le modèle décrit au § 2.1.10 (Equ. (2.23)) nous calculons la distributions des particules  $n_i$  en fonction du recouvrement  $\theta$ . Le signal d'hélium est calculé avec l'équation (2.4), étant donné que les sections efficaces  $\sigma_i$  sont entièrement données une fois la section efficace atomique connue ( $\Sigma_a = \Sigma_{1l} = 14.4 \sigma_{Pd(100)}$  voir § précédent). Le résultat du calcul est ensuite comparé aux mesures et une procédure d'ajustage modifie les paramètres  $\nu_1$  et  $\nu_2$  de telle sorte à minimiser la fonction  $\chi^2(I_{fit}, I_{mes})$ .

Pour simuler correctement la relaxation, lorsque la déposition est stoppée, il suffit de poser  $R = 0$  pour  $t \geq t_{fin}$  où  $t_{fin}$  est le temps auquel on ferme l'obturateur.<sup>8</sup>

Ainsi que le montre la figure 4.17, l'accord entre les mesures et le modèle est très bon dans la gamme basse et très basse dynamique. Lorsque la dynamique devient plus importante beaucoup d'atomes sont capturés par les marches ou alors la taille des îles augmente; tel qu'il est écrit notre modèle ne décrit pas bien de telles particules (cf. § 2.1.12).

La distribution des particules calculée, correspondant à l'ajustage du modèle sur la mesure à 195 K, est reproduite en figure 4.18. Les valeurs de  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont ensuite utilisées pour simuler le signal dans la deuxième série de mesures. Ceci constitue en quelque sorte un test de consistance.

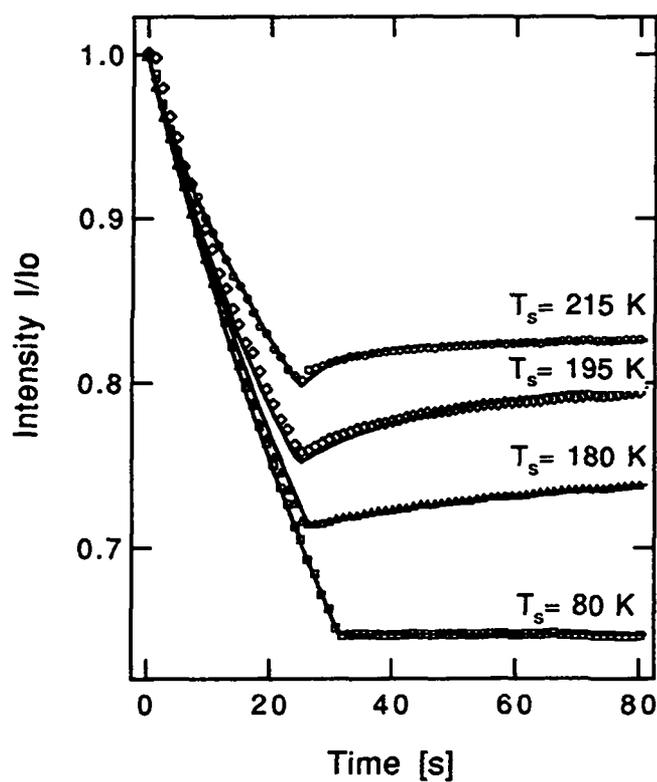
Un processus activé thermiquement peut être décrit, comme c'est le cas pour la mobilité par une équation

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_d}{kT_s}\right) \quad (4.4)$$

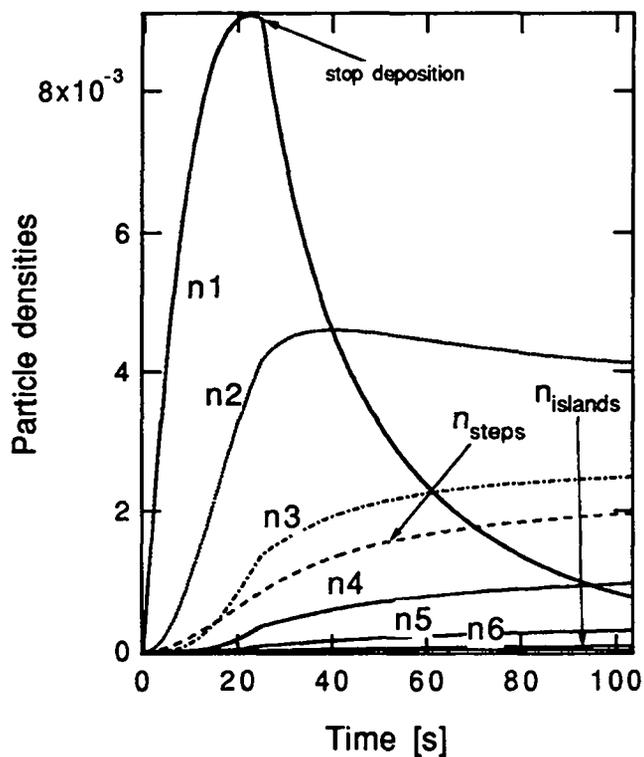
où  $E_d$  est la barrière de diffusion,  $\nu_0$  la fréquence d'attaque,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T_s$  la température du substrat. Si nous représentons la fréquence  $\ln \nu_1$  en fonction de  $1/T_s$ , nous obtenons la représentation d'Arrhenius en figure 4.19. Nous voyons que les points de mesures sont bien sur une droite comme le prévoyait l'équation (4.4). La pente de la droite des moindres carrés nous livre  $E_d/k$  et son ordonnée à l'origine vaut  $\ln \nu_0$ . Ainsi nous pouvons extraire les paramètres de la

<sup>7</sup>Pour le tester cette hypothèse nous avons permis aux trimères ( $i = 3$ ) de bouger, mais les ajustages sur ce paramètre le ramenaient systématiquement à une valeur proche de zéro.

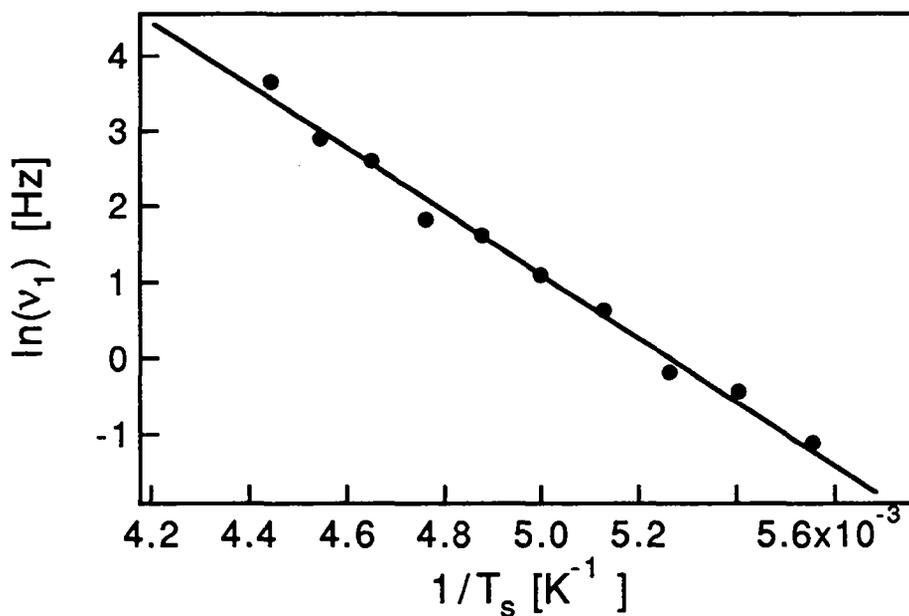
<sup>8</sup>Il est déterminé par l'intersection de deux droites passant par les points de mesures les plus proches de chaque côté de la fin de la déposition.



**Figure 4.17:** Comparaison entre le signal mesuré et le signal calculé avec le modèle sans zones de captures ni mémoire pour différentes températures du substrat.  $R = 1/1043$  ML/s.



**Figure 4.18:** Distribution calculée avec le modèle de *base* des particules en unité de densité surfacique de sites du Pd(100) [ $1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ] pour une déposition à 195 K.  $R = 1/1043 \text{ ML/s}$ .



**Figure 4.19:** Diagramme d'Arrhenius pour le modèle sans zones de capture et sans mémoire.

diffusion ( $\nu_0$  et  $E_d$ ) des mesures.

$$\nu_{0base} = 3. 10^9 s^{-1} \quad E_{dbase} = 0.35 \pm 0.03 eV \quad (4.5)$$

### Modèle “cz” avec les zones de capture

Une première correction à ce modèle consiste à introduire les zones de captures, pour tenir compte du fait que les particules ne sont pas de dimension nulle et donc ne peuvent pas être confinées sur un seul site d'adsorption.

Si maintenant nous introduisons les zones de captures *cz* selon l'équation (2.24) les paramètres deviennent

$$\nu_{0cz} = 9. 10^9 s^{-1} \quad E_{dcz} = 0.38 \pm 0.03 eV \quad (4.6)$$

### Modèle “m+cz” avec mémoire et les zones de captures

Le modèle qui introduit la mémoire du système part des hypothèses que pour une collision entre deux particules: (i) une seule des deux particules est mobile et (ii) il n'y a pas de terme source pour la particule immobile. Raison pour laquelle nous n'avons appliqué cette correction qu'après la fin de la déposition et seulement pour les collisions entre une particule plus mobile que l'autre<sup>9</sup>. Ainsi nous sommes certains de sous-évaluer cette correction par rapport à son impact réel. Si nous n'avions pas pris ces précautions nous aurions utilisé cette correction en dehors de ses hypothèses de validité.

La figure 4.20 montre le résultat de l'ajustage sur les paramètres  $\nu_1$  et  $\nu_2$  pour des températures variant de 180 à 225 K. Force est de constater que les mesures sont très bien reproduites par ce modèle. Mieux même que pour aucun des modèles mentionnés jusqu'à présent.

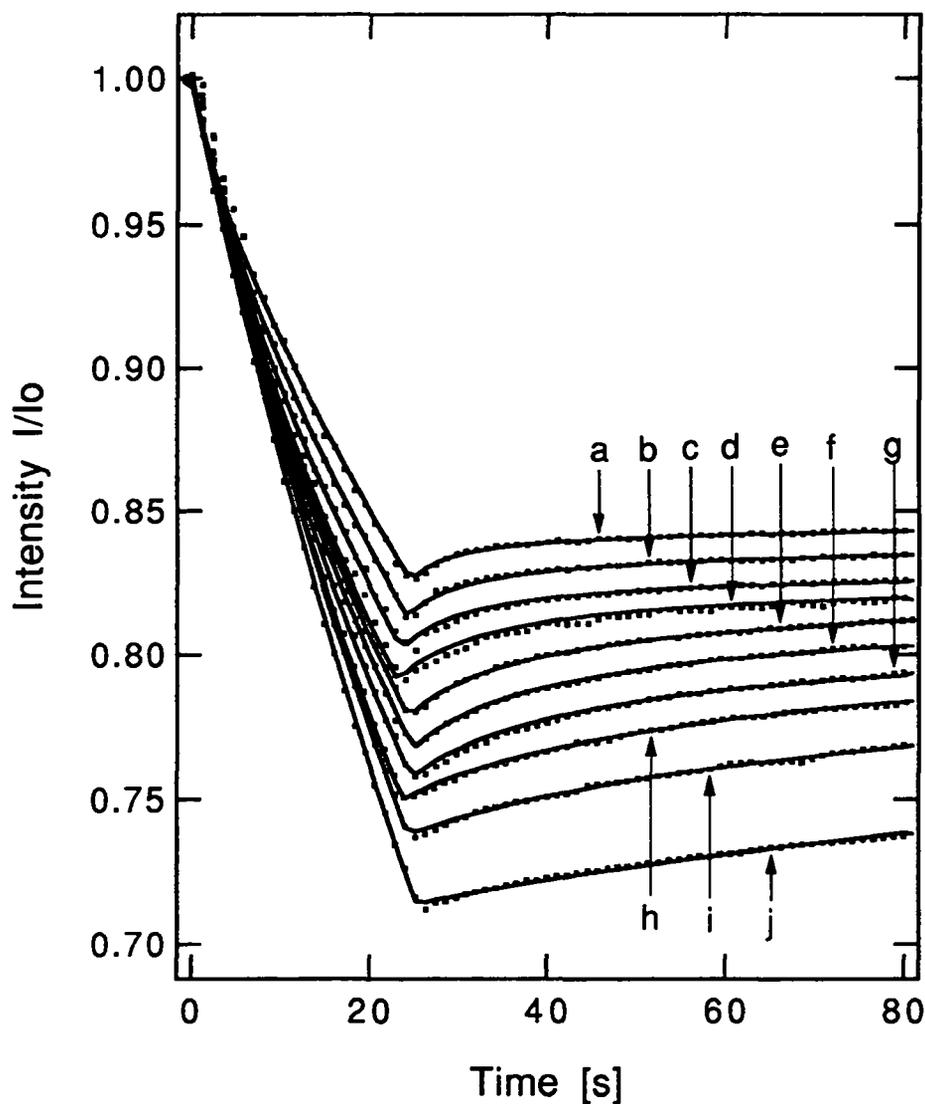
La figure 4.21 montre une représentation d'Arrhenius des fréquences ajustées avec ce modèle, les paramètres de la diffusion sont

$$\nu_{0m+cz} = 8 10^9 s^{-1} \quad E_{dm+cz} = 0.37 \pm 0.03 eV \quad (4.7)$$

## Discussion

La table 4.1 résume ces résultats. On peut constater que les corrections apportées au modèle ont des effets mais mineurs. Ceci affermit la confiance que nous avons dans la description statistique telle que nous l'avons présentée au chapitre 2. Nous nous sommes limités dans l'analyse des résultats à une zone de relative faible mobilité

<sup>9</sup>Par exemple la correction est appliquée à la collision du monomère avec un dimère, trimère, ... alors qu'elle n'intervient pas pour les collisions d'un monomère avec un autre monomère, d'un dimère avec un monomère, dimère. Et ainsi de suite.



**Figure 4.20:** Comparaison entre les mesures et le modèle "m+cz" avec les zones de capture et avec mémoire ajustés avec les paramètres  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . Les mesures ont été réalisées à différentes températures  $T_s$ : a) 225 K, b) 220 K, c) 215 K, d) 210 K, e) 205 K, f) 200 K, g) 195 K, h) 190 K, i) 185 K, j) 180 K

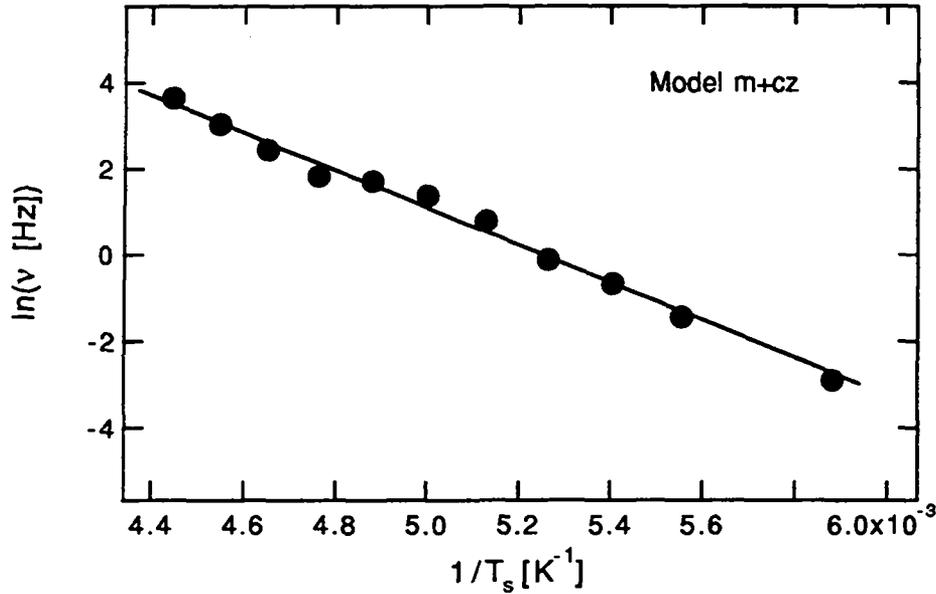


Figure 4.21: Diagramme d'Arrhenius pour le modèle  $m+cz$  avec mémoire et les zones de captures. L'ajustage d'une droite sur ces points (ligne continue donne les paramètres de diffusion suivants  $\nu_{0m+cz} = 8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  et  $E_{dm+cz} = 0.37 \text{ eV}$ ).

Modèle	$\nu_0$ $s^{-1}$	$E_d$ $eV$
<i>base</i>	$3 \cdot 10^9$	0.35
<i>cz</i>	$9 \cdot 10^9$	0.38
<i>m+cz</i>	$8 \cdot 10^9$	0.37

Table 4.1: Paramètres de la diffusion d'Ag / Pd(100) en fonction des différents modèles utilisés pour l'analyse des données.

de sorte à rester dans le régime de nucléation de petits agrégats, qui présentent le double avantage de donner une grande variation de signal pour le signal spéculaire d'hélium et d'être univoque (c'est-à-dire que l'on n'a pas supposé si le signal que l'on observe vient de tel ou tel autre mécanisme de croissance (par exemple nucléation de grands îlots ou plutôt croissance de structures dendritiques sur les marches ...); ceci est essentiel pour nous étant donné que nous ne disposons pas d'une méthode d'investigation qui donne une image de la surface telle que le STM, par exemple.

Il n'y a pas, à notre connaissance, d'autre détermination expérimentale des paramètres de diffusion pour l'Ag sur le Pd(100). Ce qui est regrettable, étant donné que nous présentons ici un nouvelle méthode dont il serait bon de tester la précision. Le système Cu/Pd(100) a été étudié par Hahn *et al.* [Hah94] par STM et une barrière de  $0.28 \text{ eV}$  mesurée. Des mesures LEED sur le système homo-nucléaire Pd/Pd(100) réalisées par Evans *et al.* [EFST93] montrent une barrière de  $0.56 \text{ eV}$

si l'on suppose un facteur pré-exponentiel de  $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs des barrières de potentiel calculées par la dynamique moléculaire varient suivant les calculs: avec les potentiels EAM classiques on trouve une barrière de  $0.66 \text{ eV}$  (ce travail) alors que Sanders *et al.* [SD92] avec une méthode Effective Medium corrigée trouvent  $0.42 \text{ eV}$  et  $\nu_0 = 8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ; Perkins *et al.* [PD94] utilisant le même potentiel mais laissant le substrat bouger trouvent  $0.5 \text{ eV}$  et  $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Nous réalisons que le facteur pré-exponentiel obtenu de la représentation d'Arrhenius est très petit. En fait on s'attend à ce qu'il soit du même ordre de grandeur que la fréquence de vibration de l'adatome (typiquement  $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), ce qui se comprendrait comme la fréquence d'essai pour un saut. Des facteurs pré-exponentiels petits peuvent être le signe de mécanismes de diffusion complexes comme la diffusion par échange [RMS91, GTHG92], mais ce mécanisme semble être exclu énergétiquement par les calculs de dynamique moléculaire [PD94]. Il se peut que la gamme de température limitée dans laquelle nous pouvons mesurer la diffusion avec l'hélium soit à l'origine d'une erreur sur le facteur pré-exponentiel. Notons par ailleurs que les valeurs des facteurs pré-exponentiels varient énormément (voir par exemple les articles de revue de Tsong [Tso88] et de Bonzel [Bon90]).

#### 4.4.2 Mobilité du dimère

Le résultat des ajustages semble montrer que le dimère a une mobilité beaucoup plus faible que celle du monomère. Les fréquences de saut  $\nu_2$  associées au dimère sont environ 30 fois plus faibles que celles  $\nu_1$  associées au monomère. La table 4.2 montre les valeurs pour les deux températures les plus hautes sur lesquelles nous avons fait des ajustements. Pour des températures plus faibles, la mobilité du dimère est trop faible pour que l'on puisse la détecter.

$T_s [K]$	$\nu_1 [s^{-1}]$	$\nu_2 [s^{-1}]$
225 K	38.1	1.24
220 K	20.7	0.57

**Table 4.2:** Fréquences de saut du monomère  $\nu_1$  et du dimère  $\nu_2$ , résultant de l'ajustage aux courbes de dépôts expérimentales pour les deux températures où les dimères sont mobiles.

Le nombre de points de mesures n'est pas suffisant pour que ce résultat soit significatif et il n'est bien sûr pas question de tracer une représentation d'Arrhenius avec seulement deux points séparés par  $5 \text{ K}$ , pour en extraire les paramètres dynamiques de la mobilité, le résultat en serait fantaisiste. Il faut toutefois souligner que les ajustements montrent réellement une mobilité plus faible que celle du monomère; en effet des ajustages sur les mêmes données en imposant  $\nu_2 = \nu_1$  et en laissant  $\nu_3$  libre ne reproduisent que très médiocrement les mesures.

Les calculs de la barrière de diffusion statique du dimère prévoient une barrière d'activation pour la diffusion du dimère identique à celle du monomère [Fer93]. Le mécanisme de diffusion du dimère passe par un état excité symétrique (voir figure 4.22) où il y a quatre possibilités différentes énergétiquement équivalentes de se relaxer: a) le premier atome (1) revient à sa place, b) le second (2) le suit en occupant le site que (1) occupait précédemment, c) (1) occupe une position symétrique à celle qu'il occupait initialement, d) (2) fait un saut dans la même direction que (1). Ces chemins ne sont pas équivalents du point de vue de la diffusivité, mais on observe qu'en moyenne le facteur pré-exponentiel devrait être un facteur 2 plus faible que pour le monomère. Ceci ne semble pas être en accord avec les mesures où nous trouvons environ un facteur 30 entre  $\nu_1$  et  $\nu_2$ .

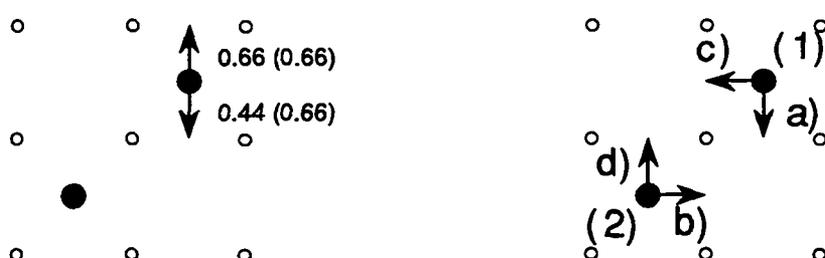
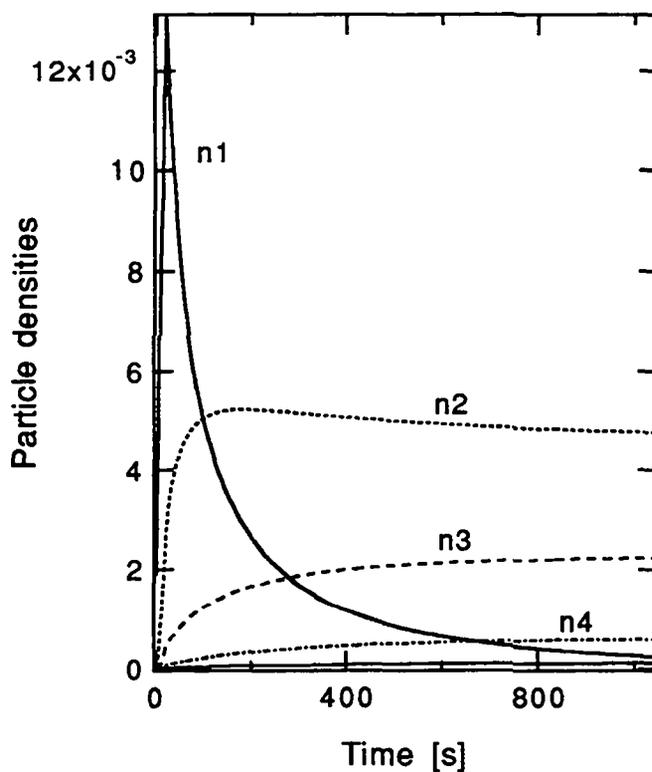


Figure 4.22: Barrières statiques de diffusion pour le mécanisme de diffusion du monomère. Les chiffres indiquent la valeur de la barrière dans le sens de la flèche, alors que les chiffres entre parenthèses indiquent la barrière pour le sens inverse.

Dans la perspective d'étudier mieux la mobilité du dimère, on peut imaginer une expérience qui nous donne plus d'informations sur les paramètres dynamiques des dimères en créant volontairement un grand nombre de dimères. Il faut pour cela choisir de manière adéquate les conditions de nucléation: en déposant une très faible quantité d'atomes sur la surface à une température telle que seule la mobilité des atomes est active. On peut monter (voir figure 4.23) ainsi qu'en déposant 2%  $ML$  et en laissant le système relaxer on obtient plus de la moitié des atomes déposés sous forme de dimère, il y a 2.2 fois plus de dimères que de trimères (flux  $R = 1/1043 ML/s$ ,  $T_s = 185 K$ ). Avec une telle distribution de taille sur l'échantillon, on pourrait alors faire une rampe en température et comparer le signal d'hélium spéculaire pendant la rampe à une rampe identique où on a majoritairement des atomes sur la surface.

La mobilité de petits agrégats d' $Ir_n$  ( $1 \leq n \leq 5$ ) sur l' $Ir(111)$  a été étudiée par FIM [WE90]: dans ce cas les petits agrégats se déplacent avant d'être dissociés et ils ont également une diffusivité plus faible que le monomère (environ deux ordres de grandeur entre le monomère et le dimère). Dans le cas du  $Pt_2$  sur  $W(110)$  une mobilité de 5 fois plus petite que celle de l'adotome, alors que pour le  $W_2$  sur  $W(110)$  ce rapport est de 7.7 (voir [Bin83] et les références citées).



**Figure 4.23:** Distribution de taille des particules (en unité de densité surfacique de sites du Pd(100) [ $1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ]) lors d'une déposition de 2% ML d'Ag à  $T_s = 185 \text{ K}$  (flux  $R = 1/1043 \text{ ML/s}$ ). On voit qu'en laissant relaxer le système on a 2.2 fois plus de dimères que de trimères.

### 4.4.3 Conclusions

Une barrière de diffusion de  $E_d = 0.37 \pm 0.03$  eV avec un facteur pré-exponentiel de  $\nu_0 = 8 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup> est déduite par comparaison entre les courbes de déposition entre  $T_s = 180$  et  $225$  K avec un modèle basé sur les équations de nucléation et de croissance. Les résultats sont en relativement bon accord avec des simulations de dynamique moléculaire.

Nos mesures semblent montrer en première analyse que le dimère est beaucoup moins mobile que l'atome, toutefois cela demande à être confirmé par d'autres mesures. Les calculs de barrières statiques réalisés par dynamique moléculaire avec des potentiel EAM prédisent eux plutôt une mobilité 2 fois plus faible.

## Chapitre 5

# Dépositions d'agrégats d'Ag

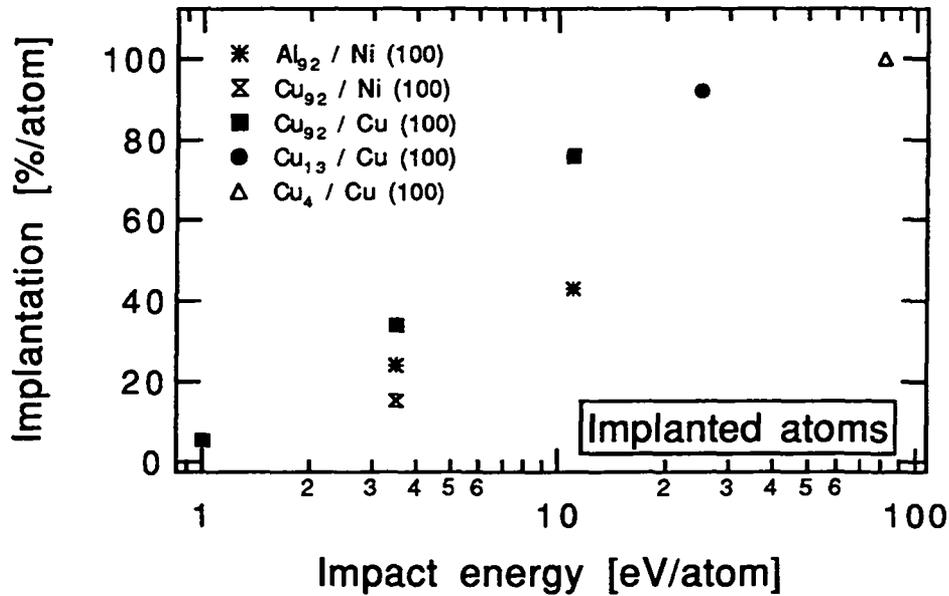
Les dépositions d'agrégats font intervenir de nouveaux mécanismes absents lors des dépositions d'atomes, comme nous l'avons déjà mentionné au § 2.2.1. Le premier étant la neutralisation du ion incident. Ceci est un phénomène qui a lieu dans un temps caractéristique de  $10^{-15}$  s, qui est inaccessible à notre méthode de mesure. Ce phénomène ne devrait pas modifier sensiblement les mesures, si ce n'est d'ajouter à l'énergie de l'ion incident l'énergie liée à la charge image. Celle-ci est de l'ordre d'environ 2 eV et dépend de l'endroit où a lieu la neutralisation [Roy94].

Un agrégat peut en arrivant contre une surface implanter tout ou partie des atomes le constituant, se fragmenter en plusieurs parties, créer des défauts ponctuels tels que des lacunes des adatoms de Pd, des atomes interstitiels.

L'importance relative de ces phénomènes dépend de l'énergie cinétique par atome de l'agrégat et des énergies de cohésion de l'agrégat et du substrat, comme le propose C. P. Flynn [HASF92]: Lorsque l'agrégat arrive avec une grande énergie cinétique, il y aura de l'implantation et la création de défauts de structure. A plus basse énergie d'impact, l'agrégat peut, suivant le rapport entre les énergies de cohésion de l'agrégat et du substrat, soit pénétrer dans le substrat et éventuellement fondre et former un alliage si le substrat est mou, soit mouiller la surface dans le cas d'un substrat plus dur, ou alors se dissocier tout ou partie si le substrat est dur. Dans le cas des dépositions d'Ag sur du Pd, la comparaison entre les énergies de cohésion du solide montre que celle du Pd ( $E_{coh} = 3.89$  eV/atom) est plus grande que celle de l'Ag ( $E_{coh} = 2.95$  eV/atom); de plus la réduction de la coordination pour les agrégats par rapport au solide résulte en une énergie de cohésion plus faible encore. On se trouve dans le cas d'un substrat dur.

Un certain nombre de simulations de dynamique moléculaire [KU92, HASF92, BM92, HIK<sup>+</sup>93, CL92, CL94] ont été réalisées pour simuler des impacts d'agrégats avec des surfaces bien caractérisées. Elles montrent qu'il y a coexistence de particules implantées, de défauts de structures et de fragmentation, l'importance relative de ceux-ci variant avec l'énergie d'impact de la particule et avec les énergies de cohésion du système agrégat-substrat. La figure 5.1 représente une compila-

tion des résultats de dynamique moléculaire (MD) où l'on voit la dépendance du nombre d'atomes implantés en fonction de l'énergie d'impact par atome, alors que la figure 5.2 montre le nombre de lacunes de surface créées en fonction également de l'énergie d'impact par atome. Remarquons que la production de lacunes est très faible



**Figure 5.1:** Nombre d'atomes implantés (en % par atome incident) en fonction de l'énergie d'impact par atome. Compilation de simulations de dynamique moléculaire.

au-dessous de 10  $eV/atom$  et augmente fortement pour des énergies plus importantes. Au contraire, le nombre d'atomes implantés augmente de manière beaucoup plus régulière.

La déposition d'agrégats chargés  $Ag_n^+$  est d'une toute autre complexité que celle des atomes d'Ag provenant d'un four. Mentionnons en passant: la production et la stabilisation d'un flux d'agrégats sélectionnés en masse et en énergie, maîtrise des contaminants qui viennent fausser les mesures, caractérisation de la dimension du jet et son alignement de telle sorte que l'hélium sonde le centre de la tache de déposition. Au § 5.1 sont décrits les procédures d'alignement de la source et de calibration du flux d'agrégats, ainsi que la description d'une mesure typique. Les §§ 5.2, 5.3 et 5.4 décrivent le résultat des dépositions d' $Ag_1^+$ ,  $Ag_7^+$  et  $Ag_{19}^+$  respectivement; à chaque fois les mesures sont comparées aux résultats de simulations de dynamique moléculaire.

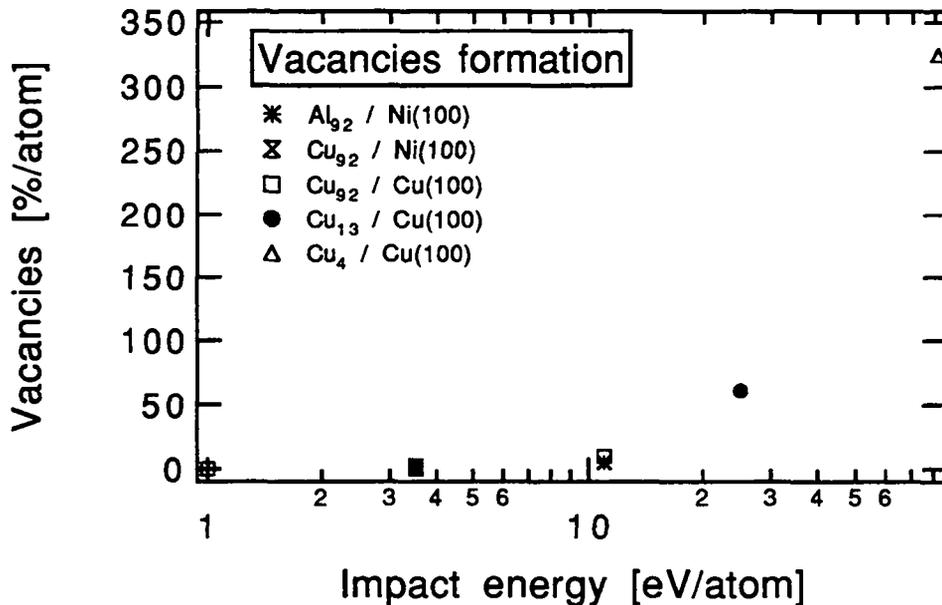


Figure 5.2: Nombre de lacunes (en % par atome incident) en fonction de l'énergie d'impact par atome. Compilation de simulations de dynamique moléculaire.

## 5.1 Procédures de calibration

### 5.1.1 Procédure d'alignement

La source effusive d'atomes utilisée pour les dépôts d'atomes thermiques couvre toute la surface de l'échantillon et même bien au-delà, de sorte qu'aucun alignement n'était nécessaire. Il en est tout autrement avec le jet d'agrégats. L'extension latérale du jet varie avec l'énergie de dépôt et la masse des particules considérées, elle est comprise entre 3 et 7 mm et la densité de courant n'est pas constante sur tout le diamètre du jet. Rappelons pour mémoire que l'échantillon a un diamètre de 7 mm et que le jet d'hélium au niveau de l'échantillon fait  $\phi_{\text{He}} = 0.79 \text{ mm}$ . Il faut donc veiller à ce que l'hélium sonde bien le centre de la déposition.

La première étape consiste à choisir une position du cristal de sorte que le jet d'hélium sonde le centre de ce dernier. La température du cristal est fixée à  $T_s = 80 \text{ K}$ <sup>1</sup>. Ensuite on déplace le cristal verticalement et horizontalement par rapport au jet d'hélium, de sorte à conserver l'angle de diffusion et on enregistre l'intensité du jet d'hélium réfléchi; on prend ainsi des balayages de référence. On dépose alors des particules sur l'échantillon jusqu'à avoir perdu environ la moitié du signal, et on balaye à nouveau l'échantillon. Les profils d'intensité correspondants sont à nouveau enregistrés et comparés aux premiers. Ces deux balayages, indiquent l'emplacement

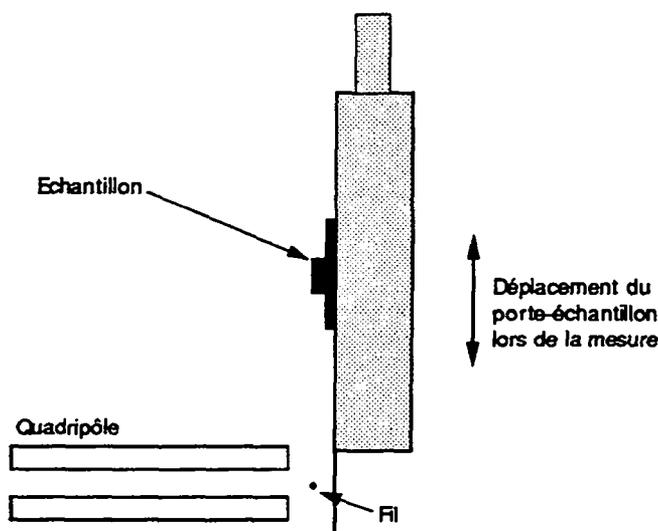
<sup>1</sup>L'avantage de travailler à basse température vient du fait que la section efficace est grande à basse température, comme on le verra plus tard.

du centre de la déposition sur l'échantillon. L'alignement est alors corrigé à l'aide des vis de positionnement de la source; la procédure est répétée jusqu'à ce que les jets d'agrégats et d'hélium soient concentriques à mieux que  $0.2 \text{ mm}$ .

### 5.1.2 Calibration de la densité de courant

Avec les dépositions d'agrégats, il n'est plus possible de calibrer le flux en attendant la complétion d'une monocouche, non seulement parce que le flux plus faible nous oblige à faire des dépositions de très longue durée, mais aussi parce que l'implantation possible des particules incidentes rend le mécanisme de croissance plus compliqué. Par contre le fait que les particules incidentes soient chargées, permet de mettre en oeuvre une autre méthode dans ce cas-ci.

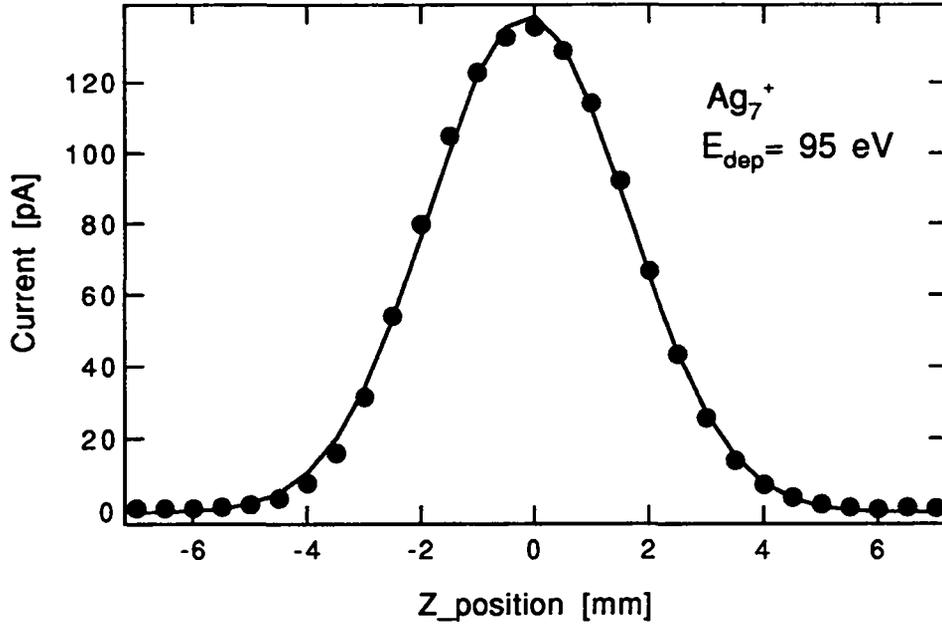
Une fois l'alignement fait, on sonde le profil du jet au moyen d'un fil métallique de  $\phi = 0.5 \text{ mm}$  de diamètre placé à la même distance de l'extrémité du quadripôle que l'échantillon comme le montre la figure 5.3. Le fil est déplacé devant le quadripôle par pas de  $0.5 \text{ mm}$  et le courant collecté sur le fil mesuré. La figure 5.4 montre le résultat d'une telle mesure. A la fin du balayage le courant total sur la plaque métallique derrière le fil est également mesuré.



**Figure 5.3:** Dispositif pour mesurer le profil d'intensité du jet d'agrégats. Un fil d'un diamètre  $\phi = 0.5 \text{ mm}$  est déplacé devant l'extrémité du quadripôle à une distance identique à la distance quadripôle-échantillon. Pour que le champ électrique soit le plus proche possible de celui régnant lors de la déposition, on a placé derrière le fil une plaque métallique au même potentiel que le fil.

Supposons une distribution gaussienne<sup>2</sup> de la densité de courant par unité de

<sup>2</sup>Cette hypothèse est justifiée si l'on considère l'ajustage de d'une gaussienne sur la mesure du profil de courant (Fig. 5.4)



**Figure 5.4:** Mesure de calibration de la densité de courant de  $\text{Ag}_7^+$  à 95 eV. Le courant est mesuré sur un fil de 0.5 mm de diamètre que l'on déplace devant la sortie du quadripôle. On notera que l'ajustage d'une gaussienne (ligne continue) sur les points de mesure est excellent.

surface  $f(\xi, z)$  des particules

$$f(\xi, z) = \frac{I_{tot}}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{\xi^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.1)$$

on vérifie que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi, z) d\xi dz = I_{tot} \quad (5.2)$$

où  $I_{tot}$  est le courant total mesuré. Nous désirons connaître la densité de courant au centre de l'échantillon

$$f(0, 0) = \frac{I_{tot}}{2\pi\sigma^2} \quad (5.3)$$

il nous reste donc à déterminer  $\sigma$ . Pour cela considérons la mesure du profil de courant mesuré avec le fil décrite ci-dessus. On voit que le profil mesuré est

$$I_{fil}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi, z) \Delta z d\xi = \frac{I_{tot}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \Delta z \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.4)$$

où  $\Delta z = 0.5 \text{ mm}$  est le diamètre du fil utilisé pour la mesure. Ainsi on peut aisément extraire  $\sigma$  d'un ajustage de l'équation (5.4) sur la mesure du profil de courant, et de là connaître la densité de courant au centre de la déposition, c'est-à-dire à l'endroit que l'on sonde avec l'hélium.

La table 5.1 donne un aperçu des densités de courants typiques.

Particule déposée	$E_{dep} =$ [eV]	Densité de courant [nA cm <sup>-2</sup> ]	Taux d'impacts $\frac{d\theta_{imp}}{dt}$ [ML s <sup>-1</sup> ]
Ag <sub>1</sub> <sup>+</sup>	20	5.0	2.4 10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>1</sub> <sup>+</sup>	95	8.1	3.8 10 <sup>-5</sup>
Kr <sup>+</sup>	18	2.9	1.4 10 <sup>-5</sup>
Kr <sup>+</sup>	88	4.5	2.1 10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>7</sub> <sup>+</sup>	20	3.5	1.7 10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>7</sub> <sup>+</sup>	95	7.7	3.7 10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>19</sub> <sup>+</sup>	20	0.82	3.8 10 <sup>-6</sup>
Ag <sub>19</sub> <sup>+</sup>	95	1.25	6.0 10 <sup>-6</sup>

**Table 5.1:** Densités de courant au centre de la déposition où d'une manière équivalente le taux d'impacts par maille élémentaire ( $\sigma_{Pd(100)}$ ), pour avoir le taux de déposition  $R$ , il faut encore multiplier par la taille  $n$  de l'agrégat  $R = \frac{d\theta}{dt} = n \frac{d\theta_{imp}}{dt}$ .

### 5.1.3 Une déposition typique

Les dépositions d'agrégats exigent la maîtrise d'un grand nombre de paramètres expérimentaux. Pour ce faire, nous avons mis au point un protocole de mesure qui nous permet d'être assurés de faire une bonne mesure.

1. Les premières étapes ont été décrites plus haut, il s'agit de l'alignement et de la calibration des profils de courant.
2. L'échantillon est préparé par bombardement ionique suivi d'un recuit, alors que la buse et les pièges cryogéniques sont refroidis.
3. La source d'agrégats est enclenchée et on la laisse se chauffer<sup>3</sup>, ensuite le courant est optimisé sur la plaque qui se trouve au-dessous de l'échantillon. Le quadripôle est ensuite déclenché<sup>4</sup>.
4. L'échantillon est chauffé brièvement à 1300 K pour en désorber tous les gaz qui le contaminent puis il est refroidi jusqu'à la température de mesure. Une fois cette température atteinte, on déplace l'échantillon en position de déposition. Un potentiel de freinage des agrégats est mis sur l'échantillon. La mesure peut commencer.
5. On enregistre tout d'abord le signal d'hélium pendant environ 150 s pour avoir une référence de la contamination par des gaz résiduels. Une perte de signal

<sup>3</sup>Il est nécessaire que la source soit *chaude*, c'est-à-dire en fonction depuis près d'un quart d'heure pour que le courant soit stable dans le temps.

<sup>4</sup>Ce qui empêche toute particule chargée d'arriver jusqu'à l'échantillon, mais ne change rien à la contamination de la surface par des gaz résiduels produits par la source.

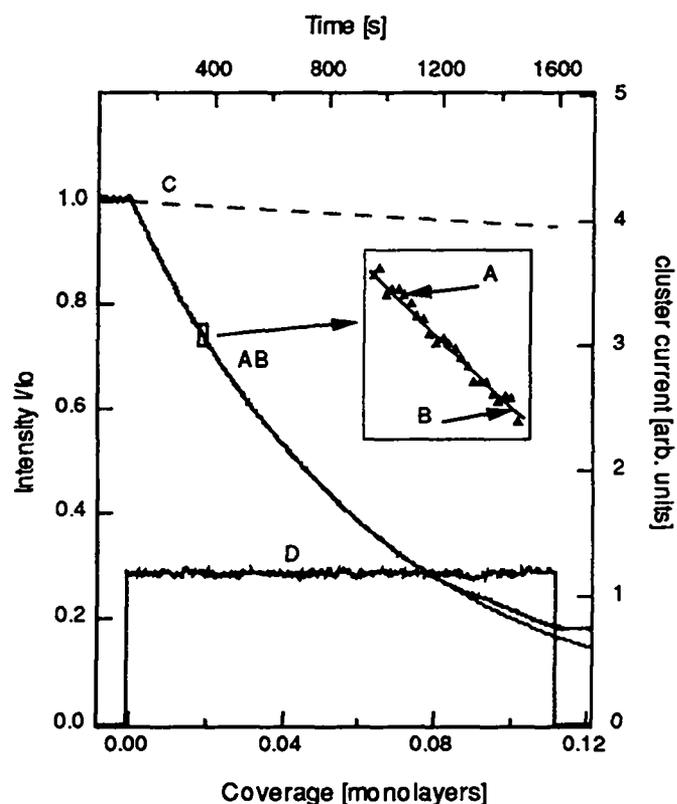
au-delà  $0.6 \% \text{ min}^{-1}$  signifie qu'il y a quelque chose d'anormal. Lors de l'analyse des résultats les mesures sont corrigées par rapport à cette contamination en suivant la même démarche qu'au § 4.2.

6. La déposition commence lorsqu'on enclenche le quadripôle et elle dure environ 200 s. Pendant la mesure, le courant de ions primaires est maintenu constant.
7. A la fin de la mesure le quadripôle est déclenché et le signal est encore enregistré pendant un certain temps pour voir des effets de relaxation.
8. Enfin on enclenche à nouveau le quadripôle et on mesure le courant total d'agrégats<sup>5</sup>.
9. L'échantillon est nettoyé en le chauffant brièvement jusqu'à 1300 K.

La figure 5.5 montre le résultat d'une telle mesure. Une fois les mesures corrigées de la contamination par des gaz résiduels, on ajuste l'équation de gaz de réseau (2.28) sur le début de la déposition ( $0 \leq \theta \leq 0.01 ML$ ) et on en extrait une section efficace effective (cf. § 2.2.3).

---

<sup>5</sup>Pour faire cette mesure, il faut déconnecter les contacts du filament de chauffage et ceux du thermocouple, pour éviter que la mesure soit influencée par le bruit capté par les fils branchés sur ces contacts. On mesure le courant différentiellement avant et après avoir coupé le courant d'ions primaires, ceci pour éviter de mesurer un bruit produit par la radiofréquence du quadripôle pour un courant d'agrégats.

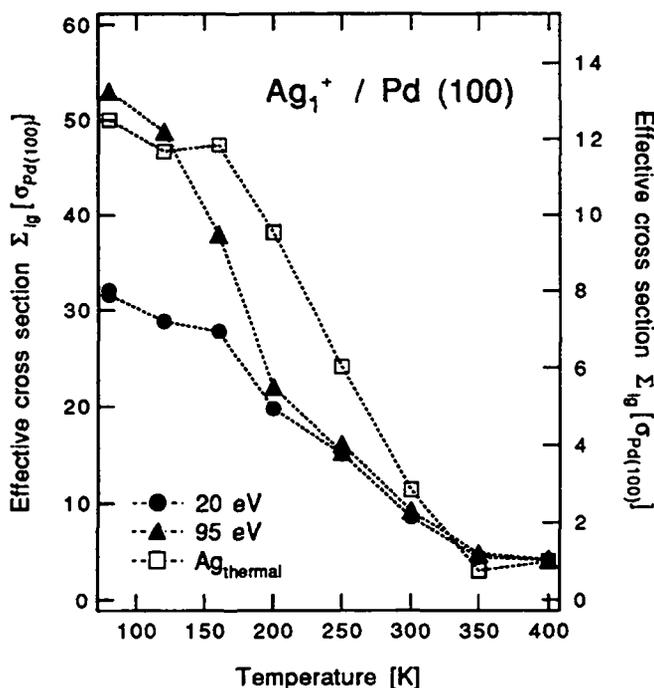


**Figure 5.5:** Dépôtion d' $\text{Ag}_7^+/\text{Pd}(100)$ ,  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ ,  $T_s = 80 \text{ K}$  Courbe A: intensité d'hélium normalisée comme fonction du temps (échelle du haut) et du recouvrement (échelle du bas); Courbe B: ajustage de l'équation de gaz de réseau (Equ. (2.28)) sur les données expérimentales; Courbe C: contamination de la surface par des gaz résiduels extrapolée de la pente initiale avant la dépôtion; Courbe D: courant d'agrégats mesuré pour contrôle sur la dernière lentille du filtre en énergie (Bessel-Box).

## 5.2 Dépôts d'Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> sur Pd(100)

### 5.2.1 Présentation des résultats et analyse

On mesure pour chaque déposition une section efficace effective, en ajustant  $\Sigma_{eff}$  de l'équation (2.28) (§ 2.2.3) sur un faible recouvrement ( $0 \leq \theta \leq 0.01 ML$ ). La figure 5.6 montre cette section efficace effective pour la déposition d'Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> comme fonction de la température du substrat et des énergies cinétiques de  $E_{dep} = 20 eV$  et  $E_{dep} = 95 eV$ . Sur la même figure, on a reporté les sections efficaces effectives thermiques, pour permettre la comparaison.

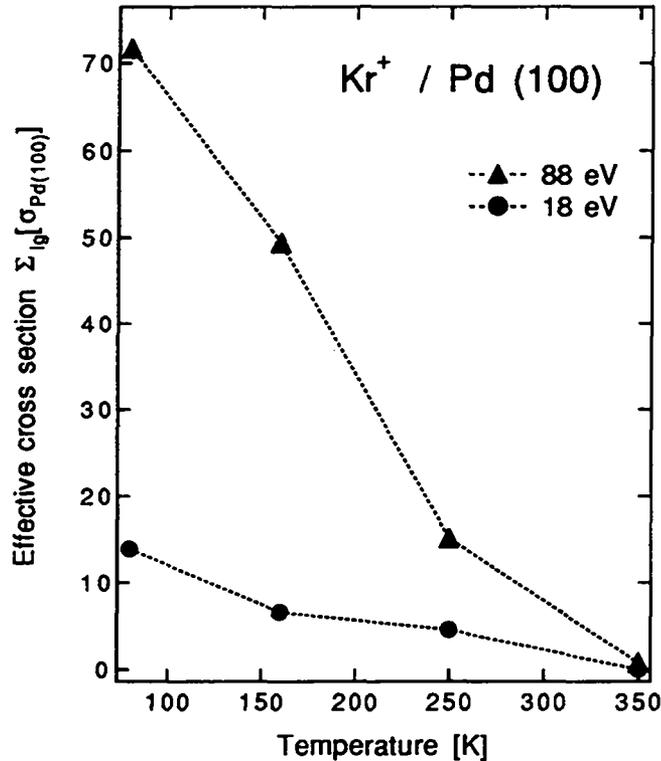


**Figure 5.6:** Section efficace effective pour la diffusion d'hélium en fonction de la température pour: les atomes d'Ag thermiques (échelle de droite); Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> ( $E_{dep} = 95 eV$ ) et Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> ( $E_{dep} = 20 eV$ ) (échelle de gauche).

On observe des sections efficaces beaucoup plus grandes pour des dépôts de ions que pour des atomes thermiques: environ 4 fois supérieure à  $E_{dep} = 95 eV$ , alors que ce facteur se réduit à 2.5 à  $E_{dep} = 20 eV$ . La grande dépendance de la section efficace avec l'énergie incidente à 80 K diminue avec la température et disparaît à 350 K. A  $E_{dep} = 20 eV$ , il y a une chute de la section efficace pour des températures supérieures à 160 K, ressemblant en cela à la déposition d'atomes thermiques.

Pour séparer la création des défauts des changements de morphologie de la surface dus aux adsorbats, nous avons déposé des ions de Kr<sup>+</sup> sur la surface de Pd(100) de la

manière similaire que pour l' $\text{Ag}_i^+$ . Ces résultats sont présentés en figure 5.7. Étant donné que le Kr ne colle pas sur la surface aux températures considérées, comme nous l'avons vérifié, la section efficace mesurée est attribuée à la création de défauts.



**Figure 5.7:** Section efficace effective pour la diffusion d'hélium en fonction de la température de la surface.  $\text{Kr}^+$   $E_{dep} = 18 \text{ eV}$  et  $E_{dep} = 88 \text{ eV}$ .

Un certain nombre de conclusions peuvent être tirées de ces mesures:

- L'image d'un adatome par ion déposé n'est pas adéquate pour les deux énergies examinées. Par conséquent, on en déduit que l'implantation des projectiles à lieu et que ceux-ci éjectent des atomes du substrat dans la couche d'adsorption (adlayer).
- A basse température, la création de défauts donne la plus grande contribution à la section efficace et il y a plus de défauts créés dans la couche de surface à une énergie cinétique incidente de  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  que pour  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ , comme on peut s'y attendre. De plus, la création de lacunes doit être active à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  pour pouvoir expliquer la grande dimension de la section efficace. Ceci est confirmé encore par les dépositions d' $\text{Kr}^+$  qui montrent une dépendance de la section efficace avec la température très semblable à la déposition d' $\text{Ag}_i^+$ .

- La décroissance de la section efficace effective avec l'augmentation de température, au-dessous du seuil de mobilité de l'adotome d'Ag, est attribuée à un début du recuit des défauts.
- Au-dessus de 200 K, la différence entre les deux énergies de déposition disparaît peu-à-peu et la section efficace tend vers une valeur constante à 350 K, qui est 4 fois supérieure à celle des atomes d'Ag thermiques. La comparaison avec les mesures de Kr<sup>+</sup> clarifie l'image que l'on a du processus. Les défauts du substrat sont déjà fortement réduits à 250 K et complètement recuits à 350 K. Les changements de morphologie dus à la déposition d'argent dominant le comportement de la section efficace à haute température. Nous reviendrons en détail sur ce point ci-dessous.

Comme la section efficace est plus importante pour les ions Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> que pour des atomes déposés thermiquement, il faut que les structures résultant de la déposition d'ions soient plus petites et plus dispersées. On peut dès lors faire deux hypothèses différentes: soit les conditions de croissance sont modifiées de telle sorte que l'on ait plus de centres de nucléation que pour des dépositions thermiques; soit alors ce que l'on voit ce sont les atomes implantés dans la première couche, les autres atomes d'Ag n'apportant qu'une composante très mineure à la section efficace. Comme nous l'avons expliqué au § 2.2.3, l'allure de la courbe de déposition peut nous aider à trancher entre ces deux propositions. En effet si l'on observe une déposition à haute température, comme sur la figure 5.8, on observe que l'allure de la courbe peut être remarquablement ajustée par une équation du type gaz de réseau. Ceci prouve qu'il n'y a pas d'interaction entre les divers impacts et donc qu'il n'y pas de nucléation. La seule explication raisonnable est donc de considérer que ce sont les atomes implantés qui sont responsables de la chute du signal<sup>6</sup>. De plus si l'on admet que la section efficace d'un atome implanté est du même ordre de grandeur que celle d'un adotome (cf. § 2.2.1), on peut alors calculer le nombre d'atomes implantés: on trouve que près de 30%<sup>7</sup> des ions incidents sont implantés dans la première couche et ceci pour les deux énergies incidentes.

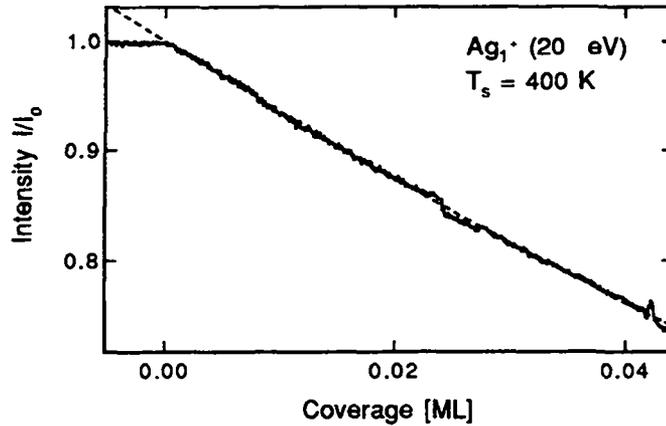
### 5.2.2 Simulations de dynamique moléculaire Ag<sub>1</sub>/Pd(100)

Nous avons réalisé des simulations d'impact d'Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> sur une surface de Pd(100) (cf. § 2.3). Les atomes incidents arrivent sur la surface avec un angle d'incidence de 15 deg et avec un angle de 11 deg par rapport à la direction [110]. Pour faire un peu de statistique la simulation a été répétée 45 fois en variant les paramètres d'impact sur une maille élémentaire.

---

<sup>6</sup>Nous avons montré au § 2.2.1 que les atomes implantés dans la première couche de surface sont visibles à l'hélium.

<sup>7</sup>Ce chiffre est à prendre avec précaution, étant donné les hypothèses qui sont faites, mais il donne un ordre de grandeur.



**Figure 5.8:** Déposition d' $\text{Ag}_1^+$ / $\text{Pd}(100)$ . On représente le signal d'hélium spéculaire normalisé comme fonction du recouvrement. La courbe en traitillé représente l'ajustage fait sur l'équation de gaz de réseau. On remarque que l'ajustage est bon jusqu'à un recouvrement de 4 % ML prouve que la distribution des particules diffusantes est aléatoire et donc que la chute du signal n'est pas due à la nucléation de petites structures mais bien à l'implantation des atomes incidents dans la première couche de surface.

Les tables 5.2 et 5.3 présentent en résumé le résultat de ces calculs ainsi que ceux réalisés à des énergies comparables pour le système  $\text{Cu}_1^+/\text{Cu}(100)$  par Karetta et Urbassek [KU92].

	$E_{dep}$ [eV]	Angle incidence	Lacunes	Adatomes de Pd	Interstitiels
$\text{Ag}_1^+/\text{Pd}(100)$	20	15	0.39	0.83	0.00
$\text{Ag}_1^+/\text{Pd}(100)$	95	15	3.41	3.20	1.61
$\text{Cu}_1/\text{Cu}(100)$	30	0	0.07	1.03	0.04
$\text{Cu}_1/\text{Cu}(100)$	100	0	1.57	1.54	0.51

**Table 5.2:** Nombre de défauts ponctuels moyens créés par l'impact de une particule énergétique. Compilation de plusieurs simulations de dynamique moléculaire.

Les simulations montrent que la création de défauts est importante pour les dépositions à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , alors qu'à une énergie d'impact plus faible, elle est beaucoup moins importante. Ceci est parfaitement en accord avec les mesures expérimentales. Si on calcule la section efficace associée à l'état de la surface à la fin de la déposition, en utilisant le principe de superposition des sections efficaces (cf. § 2.2.2), on obtient une valeur moyenne de  $24.9 \sigma_{\text{Pd}(100)}$  à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et  $61.2 \sigma_{\text{Pd}(100)}$  à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ . Ces valeurs sont à comparer à la section efficace de  $32 \sigma_{\text{Pd}(100)}$  respectivement  $53 \sigma_{\text{Pd}(100)}$  mesurée à  $T_s = 80 \text{ K}$ . Le fait que l'on surévalue la section efficace à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  peut être expliqué par un recuit partiel de certains

	$E_{dep}$ [eV]	Angle incidence	adsorption	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>e</sup> couche	renvoyée
Ag <sub>1</sub> <sup>+</sup> /Pd(100)	20	15	0.48	0.52	0.00	0.00
Ag <sub>1</sub> <sup>+</sup> /Pd(100)	95	15	0.04	0.52	0.41	0.03
Cu <sub>1</sub> /Cu(100)	30	0	0.41	0.50	0.09	0.00
Cu <sub>1</sub> /Cu(100)	100	0	0.01	0.37	0.62	0.00

**Table 5.3:** Destin de la particule incidente. Compilation de diverses simulations de dynamique moléculaire.

types de défauts à 80 K (interstitiels, paires lacunes-adatoms). A  $E_{dep} = 20$  eV, les simulations de dynamique moléculaire ne produisent pas suffisamment de défauts pour pouvoir expliquer quantitativement les mesures.

D'autre part, les simulations confirment d'une manière surprenante, que le nombre d'atomes implantés dans la première couche est le même pour les deux énergies d'impact. C'est exactement ce que nous avons dû supposer pour expliquer les mesures à haute température. D'après les simulations, ce nombre avoisine la moitié des atomes incidents; on peut le comparer à l'estimation de  $\sim 30\%$  que nous en avons faits d'après les mesures.

Une comparaison avec les résultats de dépositions de Cu montre que nos résultats sont similaires à ceux de Karetta et Urbassek. Seule la production de défauts est nettement plus importante dans nos simulations. Cette différence s'explique en considérant que l'énergie de cohésion du cuivre est plus élevée que celle du Pd.

### 5.3 Dépôts d' $\text{Ag}_7^+$ sur du Pd(100)

La situation devient encore plus complexe lorsque l'on dépose des agrégats étant donné qu'ils vont se déformer et peut-être se fragmenter partiellement ou totalement. De toute évidence la méthode d'analyse utilisée ne peut pas décrire complètement le système, mais par comparaison avec d'autres mesures et avec des simulations de dynamique moléculaire, il devient clair que seul très peu de scénarios sont consistants avec les mesures.

#### 5.3.1 Résultats et analyse

La section efficace effective par atome incident pour des dépôts d' $\text{Ag}_7^+$  à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  est reportée en figure 5.9 en fonction de la température du substrat.

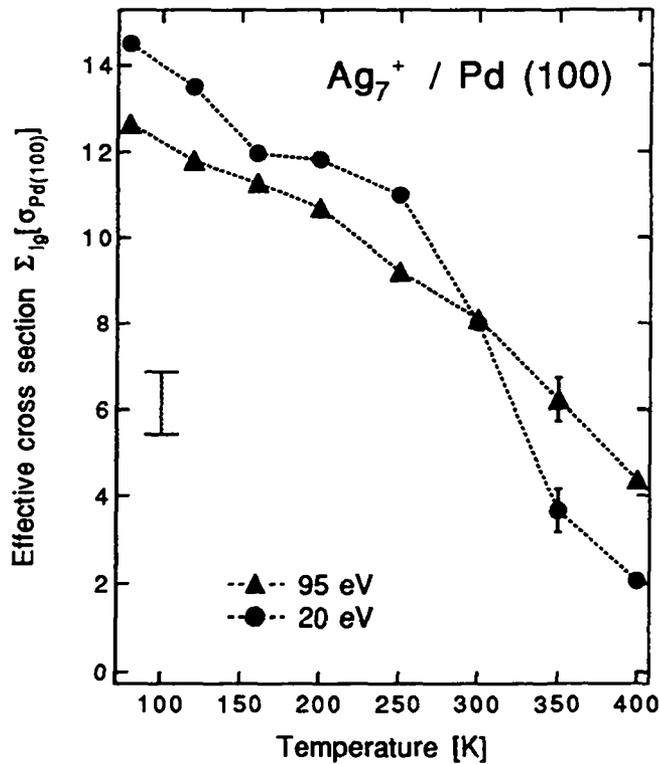


Figure 5.9: Section efficace effective pour la diffusion d'hélium en fonction de la température pour:  $\text{Ag}_7^+$   $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  et  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ . La barre indique la section efficace que peut avoir un heptamère non-fragmenté.

A  $80 \text{ K}$  la section efficace vaut  $\Sigma_{imp} = 88.5 \sigma_{Pd(100)}$  ( $88.5/7 = 12.6$  par atome) pour  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  et  $\Sigma_{imp} = 101.5 \sigma_{Pd(100)}$  pour  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ . Le jet d'hélium est sensible à la forme de l'agrégat, or un simple calcul montre que la section

efficace d'un heptamère linéaire serait d'environ  $48\sigma_{Pd(100)}$ , alors que celle d'une structure compacte deux-dimensionnelle (que nous pensons être plus probable) vaudrait  $38\sigma_{Pd(100)}$ . Par conséquent, nous devrions trouver pour un heptamère non fragmenté un  $\Sigma_{eff}$  quelque part entre ces deux valeurs. Cette gamme est marquée à l'aide d'une barre dans la figure 5.9. La section efficace expérimentale est environ deux fois plus élevée que cette valeur ce qui implique que le processus de déposition est plus complexe. Par atome, elle correspond environ à la section efficace pour des adatoms isolés déposés thermiquement (cf. § 4.3). Ceci pourrait suggérer que les heptamères sont complètement fragmentés avec de grandes distances entre les fragments. Cependant dans un tel cas, la variation de la section efficace avec la température devrait être semblable à celle mesurée avec des dépositions thermiques, ce qui n'est clairement pas le cas. Il nous faut conclure que nous avons affaire à un mélange de fragmentation, d'implantation et de création de défauts.

Une caractéristique intéressante de ces mesures est qu'à basse température la section efficace pour  $E_{dep} = 20\text{ eV}$  est plus grande que pour  $E_{dep} = 95\text{ eV}$ , ce qui est juste l'opposé de ce à quoi on s'attend, étant donné que la fragmentation et la création de défauts devraient augmenter avec l'énergie incidente. Chose encore plus intrigante, les deux courbes des sections efficaces se croisent à environ  $300\text{ K}$ .

Comme il n'y a pas de procédure directe pour extraire l'importance des différents processus des données expérimentales, nous tentons d'interpréter nos résultats en utilisant différents scénarios et en testant leur validité avec les mesures. Sans aller dans une discussion détaillée de tous les mécanismes possibles (voir pour cela la thèse de G. Vandoni [Van95]), nous ne décrivons ici que le seul que nous avons imaginé qui soit consistant avec l'expérience:

Comme on l'a vu plus haut, deux processus principaux déterminent le devenir de la particule aux deux énergies de déposition considérées: l'implantation et une forte fragmentation des atomes de l'agrégat qui restent à la surface. À l'état fondamental, le ion  $\text{Ag}_7^+$  a une structure bi-pyramidale compacte à base pentagonale en phase gazeuse [BKCFK93] avec une dimension qui couvre approximativement quatre sites de surface. Les atomes de l'agrégat qui sont implantés dans la première couche de la surface restent localisés près du point d'impact étant donné que leur mouvement latéral est empêché par les atomes adjacents de la couche de surface. Cette restriction de mobilité n'est pas valable pour les atomes de l'heptamère qui sont adsorbés sur la surface: les adatoms fragmentés peuvent se déplacer sur des distances considérables. On s'attend à ce que les atomes du substrat, qui sont poussés dans la couche en adsorption, restent proches des atomes implantés<sup>8</sup>.

En tenant compte de ces remarques nous avons construit le modèle et calculé les sections efficaces en fonction de la température sous les hypothèses suivantes:

- Les atomes du projectile qui sont implantés sont stables dans la gamme de

<sup>8</sup>Ceci est confirmé par des simulations de dynamique moléculaire pour des dépositions d' $\text{Al}_n/\text{Ni}(100)$  et de  $\text{Cu}_n/\text{Ni}(100)$  [HASF92].

température considérée. Ils restent proches les uns des autres dans la première couche de surface, avec des sections efficaces, égales à celles d'un adatome (cf. § 2.2.1), qui se recouvrent. Cette hypothèse est en accord avec les dépositions du monomère  $\text{Ag}_1^+$  (§ 5.2.1).

- Les atomes d'agrégats fragmentés, qui sont éparpillés sur la surface, se comportent comme des atomes déposés thermiquement. Ainsi on leur attribue une section efficace en fonction de la température qui est égale à celle mesurée pour des dépositions thermiques d'atomes d'Ag (Fig. 4.4 à la page 70).
- La production de lacunes de même que l'arrachage d'atomes sont négligeables pour les deux énergies d'impact. Ces suppositions sont justifiées par des calculs de dynamique moléculaire (Fig. 5.2 page 99) [HASF92].
- Les atomes du substrat éjectés de la couche de surface ont une section efficace identique à celle des adatoms d'argent (§ 2.2.1).

La figure 5.10 montre les résultats de ces calculs. Un accord raisonnable est obtenu avec un atome implanté par heptamère à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et quatre atomes implantés par heptamère à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ . En particulier ce scénario reproduit le croisement des deux courbes de section efficace à plus haute température et produit un  $\Sigma_{eff}$  qui est plus petit pour les dépositions plus énergétiques à basse température de la surface.

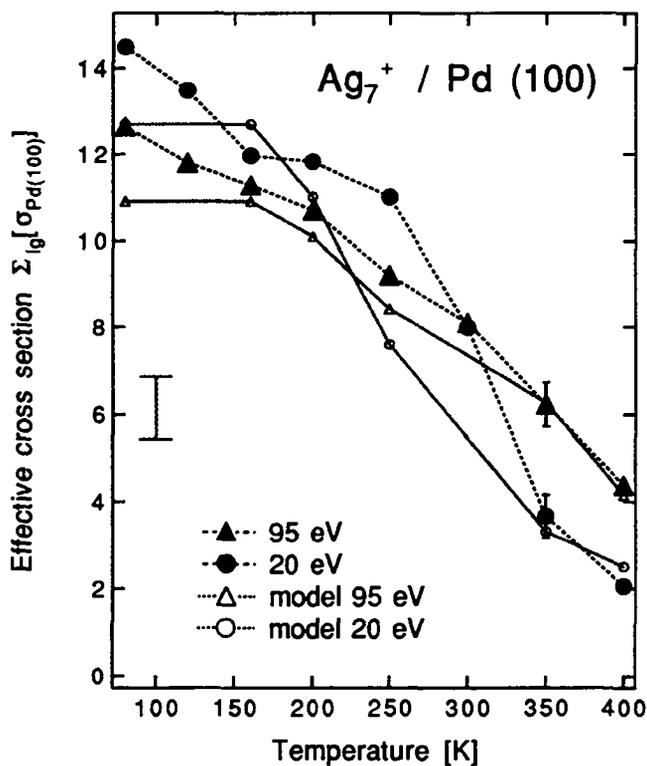
### 5.3.2 Simulations de dynamique moléculaire $\text{Ag}_7/\text{Pd}(100)$

Pour essayer de vérifier le modèle que nous avons esquissé ci-dessus et comprendre un peu mieux les mécanismes pendant la collision, nous avons réalisé des simulations d'impacts d'agrégats d' $\text{Ag}_7/\text{Pd}(100)$  pour les deux énergies d'impacts et des angles d'incidence normaux et à  $15 \text{ deg}$ <sup>9</sup>. Les tables 5.4 et 5.5 donnent le résultat sous forme synthétique. Pour plus de détails, on peut se référer à la thèse de G. Vandoni [Van95]. Rappelons (cf. § 2.3.3) que les particules avec un angle d'incidence de  $15 \text{ deg}$  ont une énergie d'impact supplémentaire de 7.2%.

On note qu'il y a un accord remarquable entre le nombre d'atomes implantés trouvés dans ces simulations de dynamique moléculaire et le modèle que nous avons développé pour expliquer nos mesures. Le modèle prévoyait un atome implanté par impact à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et 4 à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , alors que les simulations donnent une moyenne 1.3 atome implanté pour  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et un angle d'incidence de  $15 \text{ deg}$  et une moyenne de 3.6 atomes implantés par impact au même angle d'incidence pour  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ .

Les calculs montrent qu'il n'y a pas de défaut créé par l'impact de particules à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ ; seuls les atomes implantés et leur contrepartie d'atomes de Pd

<sup>9</sup>Ceci correspond à l'angle moyen sous lequel les agrégats atteignent la surface que l'on sonde.



**Figure 5.10:** Section efficace effective pour la diffusion pour la diffusion d'hélium en fonction de la température pour: Ag<sub>7</sub><sup>+</sup>  $E_{dep} = 95$  eV et  $E_{dep} = 20$  eV; Modèle: section efficace pour 4 (model 95 eV) et pour 1 (model 20 eV) atome(s) implanté(s) par agrégat incident. La barre indique la section efficace que peut avoir un heptamère non-fragmenté.

$E_{dep}$ [eV]	Angle d'incidence	Lacunes	Adatomes de Pd	Interstitiels
20	0	0.0	1.7	0.0
20	15	0.0	1.3	0.0
95	0	1.0	3.6	0.0
95	15	1.1	4.3	0.0

**Table 5.4:** Nombre de défauts ponctuels moyens créés par l'impact d'un agrégat  $Ag_7^+$ . Chaque ligne est une moyenne sur une vingtaine de dépositions.

$E_{dep}$ [eV]	Angle incidence	adsorption	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>e</sup> couche	3 <sup>e</sup> couche
20	0	5.3	1.7	0.0	0.0
20	15	5.7	1.3	0.0	0.0
95	0	2.3	3.6	1.0	0.1
95	15	2.5	3.4	0.9	0.1

**Table 5.5:** Destin de la particule incidente. Les chiffres indiqués sont une moyenne sur une vingtaine de dépositions pour chaque couple d'énergie d'impact-angle d'incidence.

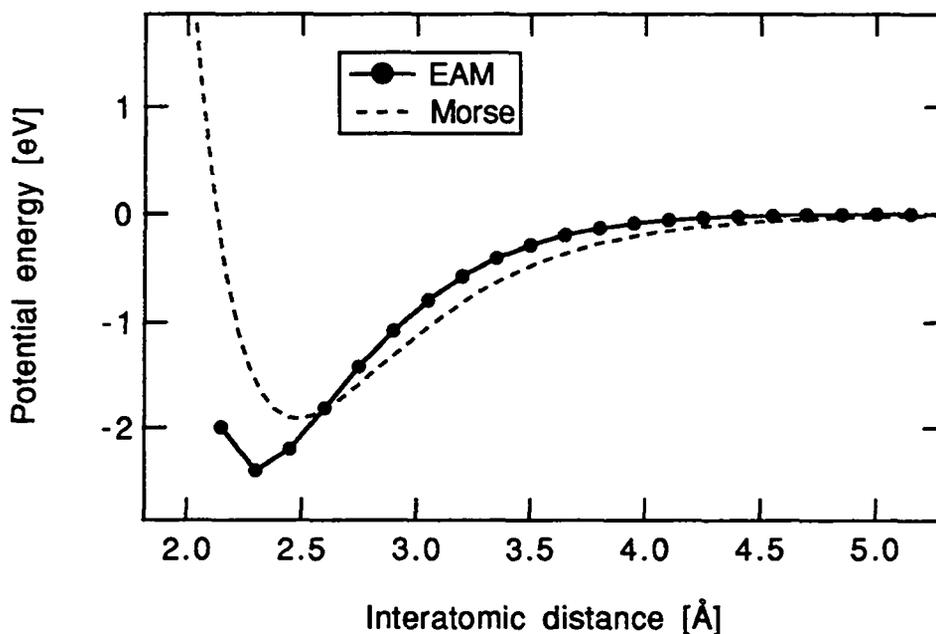
poussés dans la couche d'adsorption, soit en moyenne 2.6 défauts ponctuels viennent s'ajouter aux 5.7 atomes d'Ag restés sur la surface. Pour obtenir une section efficace de  $\sim 14.5 \sigma_{Pd(100)}$  par atome (valeur expérimentale), il faudrait que l'agrégat soit quasi totalement fragmenté. Or les simulations ne montrent pas une telle fragmentation. La section efficace effective moyenne par impact que l'on extrait de ces simulations vaut  $50 \sigma_{Pd(100)}$ , soit  $7.1 \sigma_{Pd(100)}$  par atome.

Pour les dépositions à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  les simulations donnent un nombre plus important de défauts ponctuels: 2.5 atomes d'Ag et 4.3 atomes de Pd dans la couche en adsorption plus 3.4 atomes implantés dans la première couche et 1.1 lacunes. Les atomes d'Ag et de Pd dans la couche d'adsorption sont très fragmentés et contribuent ainsi à créer une section efficace effective par impact importante. La section efficace moyenne que l'on peut ainsi calculer vaut  $80 \sigma_{Pd(100)}$ , soit  $11.4 \sigma_{Pd(100)}$  par atome, qu'il faut comparer avec les  $12.5 \sigma_{Pd(100)}$  mesurés. Ici l'accord avec les mesures est excellent.

On constate donc que le croisement entre les sections efficaces pour les dépositions à 20 et à 95 eV, n'est pas reproduit par les simulations. Ceci est dû au fait que les simulations ne montrent pas une fragmentation importante des atomes qui ne sont pas implantés dans la surface (plus nombreux pour  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ ). On peut imaginer différentes raisons à cela: un temps de simulation trop court, ou le fait que l'on néglige la température interne des agrégats dans les simulations ou encore que le potentiel utilisé ne décrit pas bien le système. Les deux premières hypothèses ont

été étudiées en observant la variation de température au cours du temps pendant une collision et en donnant une énergie vibrationnelle aux agrégats avant la collision (pour plus de détails voir [Van95]). Il ne semble pas que ces raisons puissent expliquer la différence entre les mesures et les calculs.

Reste l'hypothèse de la description inappropriée du potentiel. Comme nous l'avons mentionné au § 2.1.1, les potentiels EAM ont parfois de la peine à prédire des propriétés de surface, ainsi que l'ont montré certains travaux récents [HALE90, Haf93], étant donné qu'ils sont ajustés de sorte à reproduire des propriétés du solide. Pour des systèmes à basse coordination comme c'est le cas des surfaces ou pire même des agrégats la méthode EAM tend à sur-estimer les liaisons homonucléaires, comme le montre la figure 5.11, où on compare le potentiel calculé par EAM et celui qui résulte des mesures de spectroscopie pour un dimère d'Ag (potentiel de Morse) [Mor86]. Il est clair que c'est là le pire des cas pour le modèle EAM car la coordination est réduite à un atome.



**Figure 5.11:** Comparaison entre le potentiel de Morse provenant de données spectroscopiques et le potentiel EAM pour un agrégat  $Ag_2$ .

Il se peut que cette liaison trop forte, influence le résultat des simulations de collisions en figeant rapidement les atomes sur les sites d'adsorption ou en empêchant l'agrégat de se fragmenter. Il a été démontré dans le cas des dépositions en matrices que la force de la liaison influençait fortement la fragmentation des agrégats [Har95]. Si cette hypothèse se confirme, il est clair que cela pourrait également expliquer les différences entre les simulations et les résultats expérimentaux dans le cas de la mobilité à basse température. Nous resterons cependant prudents sur ce sujet,

nous bornant à constater une divergence entre nos mesures et les simulations de dynamique moléculaire.

## 5.4 Dépôts d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> sur du Pd(100)

Avec l'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>, nous quittons les dépôts véritablement destructrices du substrat étant donné que l'énergie par atome n'est plus que de 5 eV/atome pour  $E_{dep} = 95$  eV et seulement 1.05 eV/atom pour  $E_{dep} = 20$  eV. On s'attend à ce que l'agrégat se déforme lors du choc, mais la collision ne devrait pas être suffisamment violente pour briser les liens des atomes du substrat.

### 5.4.1 Résultats et analyse

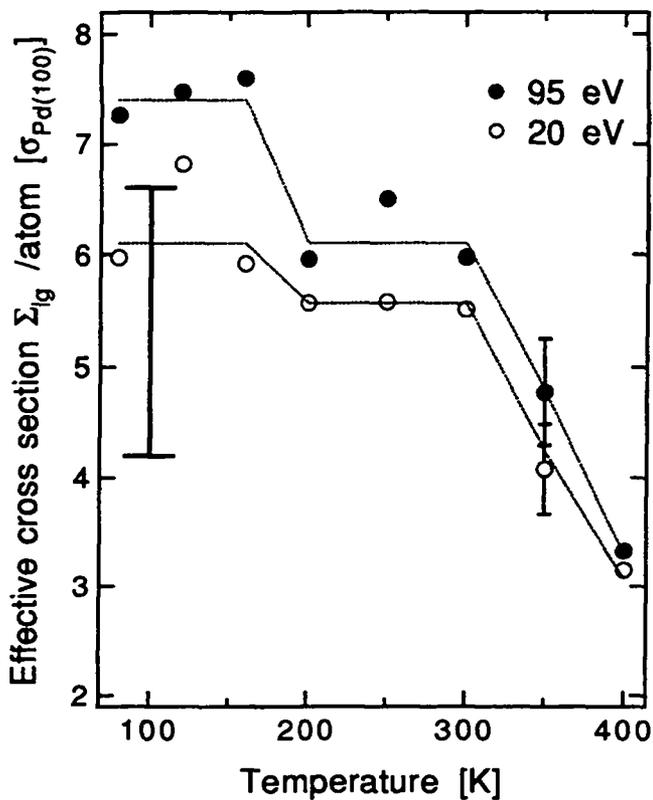
Les agrégats ont été déposés avec des énergies incidentes de  $E_{dep} = 20$  eV et 95 eV, comme pour l'Ag<sub>1</sub><sup>+</sup> et l'Ag<sub>7</sub><sup>+</sup>. La figure 5.12 présente les sections efficaces effectives (cf. § 2.2.3) en fonction de la température du substrat. L'allure générale de la section efficace en fonction de la température est la même pour les deux énergies de déposition, avec une valeur légèrement supérieure à  $E_{dep} = 95$  eV. Pour les deux énergies la section efficace chute légèrement entre  $T_s = 160$  et 200 K. Entre  $T_s = 200$  et 300 K, elle est constante et vaut  $5.5 \sigma_{Pd(100)}$  pour  $E_{dep} = 20$  eV et  $6.0 \sigma_{Pd(100)}$  pour  $E_{dep} = 95$  eV. Au-dessus de  $T_s = 300$  K, la section efficace chute à nouveau pour atteindre une valeur de  $3.1 \sigma_{Pd(100)}$  à 400 K et de  $\sim 1 \sigma_{Pd(100)}$  à 700 K.

La section efficace par atome qu'aurait une particule de 19 atomes d'argent compacte serait de  $4.2 \sigma_{Pd(100)}$  alors qu'une chaîne linéaire de 19 atomes aurait elle une section efficace par atome de  $6.6 \sigma_{Pd(100)}$ <sup>10</sup>. Cette gamme est indiquée par une barre dans la figure 5.12.

Ces chiffres montrent clairement que l'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> ne se fragmente pas complètement en adatoms d'Ag, quelle que soit l'énergie d'impact. De plus, la similarité entre les mesures aux deux énergies, suggère que malgré la grande différence entre les énergies cinétiques incidentes, les processus qui ont lieu sont essentiellement les mêmes. Ceci contraste avec les autres tailles d'agrégats étudiées précédemment. Remarquons que l'énergie d'impact par atome est supérieure pour l'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> à  $E_{dep} = 95$  eV que pour l'Ag<sub>7</sub><sup>+</sup> à  $E_{dep} = 20$  eV; ce dernier montre une section efficace plus grande que le premier. Il semble donc que l'on crée moins de défauts de surface en déposant de plus grandes particules. Comment expliquer cela? On peut envisager différentes réponses:

- Une structure 3-dimensionnelle de l'agrégat déposé permettrait d'expliquer une section efficace petite. Toutefois des études récentes mettent en évidence une diffusion entre les couches facilitée pour les petites structures [KPVC90, SN93], ce qui va à l'encontre de cette explication.

<sup>10</sup>Notons que la chaîne linéaire n'est pas la structure non-fragmentée ayant la plus grande section efficace. Une structure fractale peut avoir une section efficace plus grande, si elle maximise les atomes avec une seule coordination. En chiffres toutefois cela ne représente pas une grande différence par rapport à la chaîne linéaire.



**Figure 5.12:** Section efficace effective pour la diffusion pour la diffusion d'hélium en fonction de la température pour: ●  $\text{Ag}_{19}^+$  ( $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ ) et ○  $\text{Ag}_{19}^+$  ( $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ ). Les lignes sont des guides pour l'oeil. La grande barre indique la gamme de sections efficaces que peut avoir une particule de 19 atomes non-fragmentée.

- L'énergie de cohésion par atome augmente avec la taille de l'agrégat, ceci peut expliquer également une fragmentation plus faible pour une énergie d'impact malgré tout importante.

Remarquons encore qu'une certaine partie des atomes des agrégats incidents doit s'implanter dans les premières couches de surfaces particulièrement à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , mais dans une plus faible proportion que pour l'Ag<sub>7</sub><sup>+</sup>.

Tout ce passe comme s'il y avait une recombinaison des atomes fragmentés vers les agrégats entre  $T_s = 160$  et  $200 \text{ K}$  lorsqu'ils deviennent mobiles, comme l'indique la légère chute de la section efficace simultanément avec l'activation de la mobilité des adatoms d'Ag (comparer avec la figure 4.4). La présence dans la figure 5.12 d'un plateau entre  $T_s = 200$  et  $300 \text{ K}$  pour les deux énergies de déposition, montre que l'on forme des structures stables dans une large gamme de température, alors que la mobilité est déjà active, ceci n'est pas le cas pour les atomes déposés thermiquement. A partir de  $T_s = 350 \text{ K}$ , la section efficace effective diminue, ce qui montre que les structures ne sont plus stables à ces températures. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser plus particulièrement aux structures que l'on forme entre  $T_s = 200$  et  $300 \text{ K}$ .

### Dynamique de restructuration

La figure 5.13 représente l'intensité du signal d'hélium en fonction de la densité d'impacts, pendant la déposition d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  pour des températures du substrat variant de  $T_s = 120$  à  $400 \text{ K}$ . Un ajustage avec un modèle *gaz de réseau* (Equ. (2.28)) est représenté en traitillé.

L'examen de la forme des courbes de dépositions montre qu'elles sont très bien décrites par le modèle de gaz de réseau sauf pour les températures de déposition allant de  $T_s = 200$  à  $350 \text{ K}$ , ce qui correspond aux températures auxquelles on observe un plateau sur la figure 5.12. D'autre part, en observant le comportement du signal à la fin de la déposition, on voit clairement qu'il y a une relaxation qui se passe en des temps qui sont accessibles à notre investigation.

Nous savons que les agrégats sont isolés même au recouvrement maximal utilisé ( $\theta_{max} = 4 - 6 \% ML$  ce qui correspond à une distance moyenne de  $28$  à  $36 \text{ \AA}$  entre les points d'impacts). Les atomes fragmentés peuvent franchir facilement de telles distances sur la surface, cependant leur mobilité est active avant  $200 \text{ K}$ . On peut leur attribuer la première chute de section efficace entre  $T_s = 160$  et  $200 \text{ K}$ . En revanche pour le comportement qui nous intéresse maintenant, il faut imaginer un autre mécanisme car celui-ci ne conduirait pas à un plateau pour les sections efficaces et surtout il se déroulerait en des temps caractéristiques beaucoup plus courts (en tout cas à  $T_s = 300 \text{ K}$ ). Il est difficile d'imaginer avoir affaire à un déplacement et une collision des agrégats, on peut donc raisonnablement imaginer avoir affaire principalement à une modification de l'agrégat lui-même.

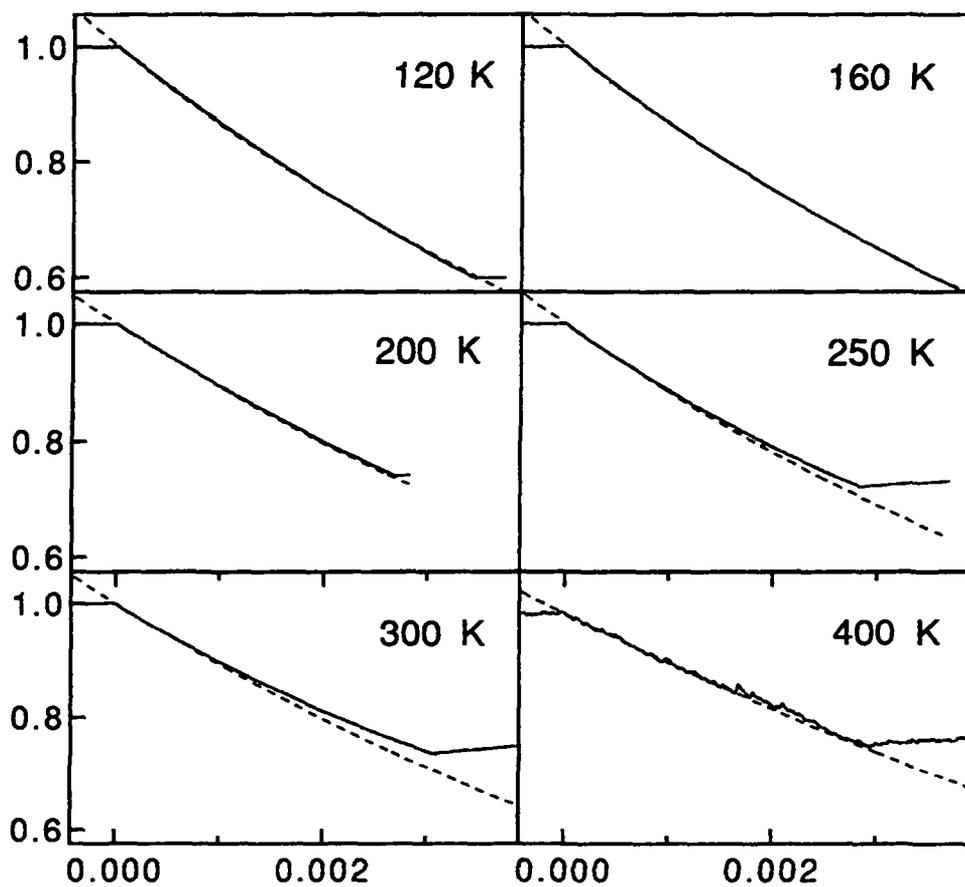


Figure 5.13: Intensité d'hélium spéculaire  $I/I_0$  en fonction de la densité d'impacts, pendant la déposition d' $\text{Ag}_{19}^+$  à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$ , pour des températures du substrat variant de 120 à 400 K. L'ajustage avec le modèle gaz de réseau est superposé en traitillé.

On peut faire en première analyse l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre: On suppose qu'il existe deux populations de 19-mères de densités  $n_A$  et  $n_B$  présentes sur la surface auxquelles on attribue une section efficace respectivement de  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$ . Les agrégats déposés sous la forme  $A$  sont transformés en  $B$  avec une constante de temps  $\tau_c$ . On peut écrire les équations de bilan suivantes:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= R - \frac{n_A}{\tau_c} \\ \frac{dn_B}{dt} &= \frac{n_A}{\tau_c}\end{aligned}\quad (5.5)$$

Celles-ci ont une solution analytique<sup>11</sup>. L'intensité du signal d'hélium est calculée avec la formule (Equ. 2.4)

$$\frac{I}{I_0} = (1 - n_A\sigma_A - n_B\sigma_B)^2 \quad (5.8)$$

où l'on suppose que tous les agrégats sont isolés.

Dans ce modèle, on ne considère que l'état initial et l'état final, tous les états intermédiaires sont ignorés, or il est évident que la restructuration est en fait un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux états intermédiaires. L'hypothèse que l'on puisse décrire cela avec une réaction de premier ordre est donc très forte et ne correspond vraisemblablement pas à quelque chose de réel, comme nous le verrons dans ce qui suit.

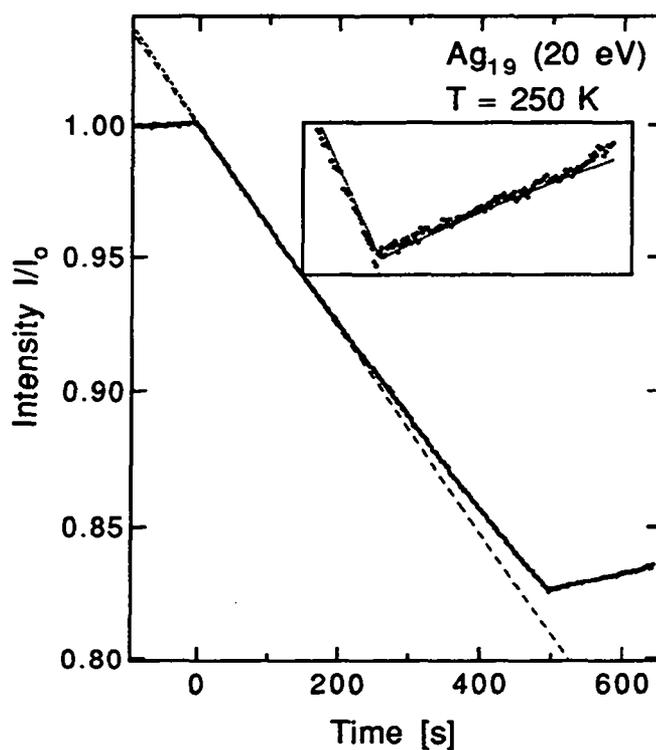
La figure 5.14 montre une courbe de déposition où l'on a ajusté le petit modèle décrit ci-dessus en laissant  $\tau_c$ ,  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  comme paramètres libres. Ceci a été fait pour toutes les dépositions pour lesquelles les courbes de déposition ne sont pas reproduites par un gaz de réseau (voir Fig. 5.13), c'est-à-dire pour des températures variant entre  $T_s = 200$  et  $350$  K et pour les deux énergies de déposition. Entre 200 et 300 K, i.e. dans la région du plateau de la figure 5.12, les couples de valeurs  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  pour une énergie de déposition sont quasiment constants. En outre  $\sigma_B$  est le même pour  $E_{dep} = 20$  eV et  $E_{dep} = 95$  eV et vaut environ  $39 \sigma_{Pd(100)}$ . Or cette valeur correspond à la section efficace, calculée par la méthode du recouvrement

<sup>11</sup>On intègre cette équation différentielle et on trouve

$$\begin{aligned}n_A &= R\tau_c (1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}}) \\ n_B &= Rt - R\tau_c (1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}})\end{aligned}\quad (5.6)$$

ou dans le cas où  $t \geq t_{fin}$  ( $t_{fin}$  est le temps auquel on stoppe la déposition)

$$\begin{aligned}n_A &= n_A(t_{fin}) e^{-\frac{t-t_{fin}}{\tau_c}} \\ n_B &= Rt_{fin} - n_A(t_{fin}) e^{-\frac{t-t_{fin}}{\tau_c}}.\end{aligned}\quad (5.7)$$



**Figure 5.14:** Signal d'hélium spéculaire normalisé comme fonction du temps lors d'une déposition d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> à  $E_{dep} = 20$  eV. La courbe traitillée est un ajustement de type *gas de réseau* alors que la courbe à petits points (visible dans l'encarté) est un ajustement avec le modèle de restructuration du premier ordre.

géométrique, d'un agrégat de 19 atomes compact sur la surface de Pd(100). Les ajustements ont été refaits en fixant ce paramètre. Le résultat de l'ajustage est donné en table 5.6. La valeur de  $\sigma_A$  varie elle entre 54 et 62  $\sigma_{Pd(100)}$ , ce qui sont des valeurs typiques pour des structures fractales d'un agrégat de 19 atomes.

$E_{dep}$ eV	$T_s$ [K]	$\sigma_A$ [ $\sigma_{Pd(100)}$ ]	$\sigma_B$ [ $\sigma_{Pd(100)}$ ]
100	200	57	39
	250	62	39
	300	58	39
	350	45.4	34.6
20	200	54.5	39
	250	54.4	39
	300	55.5	39
	350	39.2	35.7

**Table 5.6:** Valeur des sections efficaces microscopiques dans les ajustements des courbes dépositions d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>.

On peut tracer la représentation d'Arrhenius qui résulte des ajustements de ce modèle et en extraire les paramètres dynamiques du phénomène. On trouve  $\nu_0 = 0.04 \text{ Hz}$  et  $E_c = 0.06 \text{ eV}$ , ce qui nous informe immédiatement que l'hypothèse de processus activé de premier ordre n'est pas correcte pour décrire ce mécanisme. Comment peut-on décrire valablement ce processus, constitué d'une somme de processus individuels. On peut imaginer connaître par exemple au moyen de calculs de dynamique moléculaire, les barrières associées à chaque processus indépendant, et ensuite les composer en tenant compte de leur poids statistique. Cela peut vite devenir compliqué.

Quoi qu'il en soit, même sans donner une description précise de la dynamique de la restructuration, ce modèle montre que les structures formées sont stables entre 200 et 300 K. On a donc de bonnes indications que l'on parvient à stabiliser des agrégats d'Ag<sub>19</sub><sup>+</sup> sur la surface de Pd(100) et que les structures ainsi créées évoluent naturellement vers une forme compacte.

Il est difficile de tirer une information expérimentale sur l'implantation avec les mesures dont nous disposons. En observant la courbe de déposition à  $T_s = 400 \text{ K}$  de la figure 5.13, on voit que le modèle gaz de réseau décrit à nouveau bien les mesures, ce qui pourrait, comme dans le cas de l'Ag<sub>7</sub><sup>+</sup>, nous faire penser qu'un nombre non négligeables d'atomes de l'agrégat incident sont implantés dans la première couche atomique et cela pour les deux énergies incidentes utilisées. Cela serait en bon accord avec les résultats de dynamique moléculaire cité au début du chapitre (voir Fig. 5.1). En revanche on voit qu'une restructuration (compactification et évaporation 2-dimensionnelle partielle) dans un temps court donnerait un résultat identique.

**Évaporation bi-dimensionnelle**

En observant la table 5.6, on remarque que les sections efficaces qui sortent des ajustages sont plus petites pour les dépositions à  $T_s = 350 K$ ; ceci est, avec le fait que la section efficace effective à  $350 K$  soit plus faible que celles du plateau, la seconde indication d'un mécanisme de destruction des îlots. Ce mécanisme est vraisemblablement l'évaporation bi-dimensionnelle des agrégats.

## 5.5 Conclusions

Nous avons étudié la déposition de trois types d'agrégats:  $\text{Ag}_1^+$ ,  $\text{Ag}_7^+$  et  $\text{Ag}_{19}^+$  sur une surface bien caractérisée de Pd(100). Deux énergies d'impact:  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , ont été utilisées dans chaque cas. L'analyse principale se fait au moyen de la mesure d'une *section efficace effective* et de sa dépendance avec la température du substrat.

**$\text{Ag}_1^+$**  Dans ce cas ce sont des particules rapides qui frappent la surface et qui y créent des défauts. La création de défauts est le processus dominant à basse température comme le prouvent les dépositions de  $\text{Kr}^+$  réalisées à des énergies comparables. Ces défauts sont recuits à de plus hautes températures. A haute température, les seuls défauts qui restent sont les atomes d'Ag implantés. Il semble que le nombre d'atomes implantés dans la première couche de surface soit le même pour les deux énergies d'impact.

Les simulations de dynamique moléculaire que nous avons réalisées confirment ce résultat et montrent un bon accord général avec les résultats expérimentaux.

**$\text{Ag}_7^+$**  L'énergie de déposition par atome est divisée par 7 comparé au cas précédent. On a affaire à des particules de 13.6 et 2.9 eV/atome, c'est-à-dire encore relativement énergétiques qui entrent en collision avec la surface. Ces dépositions peuvent être comprises en faisant le modèle suivant: à  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  en moyenne un atome par particule incidente est implanté, les autres sont fortement fragmentés; alors que pour  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  on compte en moyenne environ quatre atomes implantés qui restent proches du point d'impact alors que les autres sont eux aussi fortement fragmentés.

Les simulations de dynamique moléculaire sont en très bon accord en ce qui concerne le nombre d'atomes implantés et de ce fait reproduisent très bien les mesures à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$  où ce phénomène est dominant. En revanche la fragmentation des particules n'est pas reproduite par les simulations et la section efficace calculée effective n'est pas du tout en accord avec les résultats expérimentaux. Il est probable que cela soit dû à un problème des potentiels EAM: la liaison Ag-Ag a tendance à être surestimée pour des systèmes à basse coordination.

**$\text{Ag}_{19}^+$**  Les énergies de dépositions par atome sont cette fois de 5.0 et 1.0 eV/atom. Cette fois les énergies sont comparables aux énergies d'adsorption de la particule. Tout se passe comme si les particules sont légèrement fragmentées à basse température, mais se recombinent rapidement dès que la mobilité des adatoms est active. Une dynamique de restructuration très lente de la surface est observée à plus haute température et peut être attribuée à une *compactification* des agrégats. A  $T_s = 350 \text{ K}$ , on observe une chute de la section efficace qui est attribuée à l'évaporation 2-dimensionnelle des agrégats. Il se pourrait qu'un certain nombre d'atomes de

l'agrégat incident soient implantés dans la surface malgré la faible énergie d'impact par atome.

# Chapitre 6

## Conclusions

La déposition et la mobilité d'agrégats d'Ag sur du Pd(100) a été étudiée en temps réel et sous ultra-vide par diffusion d'hélium spéculaire. Plusieurs types de dépositions ont été considérées:

**Déposition thermique** Les atomes d'argent sont déposés à partir d'un four et arrivent à une énergie thermique ( $\sim 0.16$  eV). En arrivant sur la surface ils gagnent une énergie  $\sim 2.98$  eV (énergie de liaison) qu'ils semblent dissiper très rapidement si l'on en croit un certain nombre d'études récentes.

Nos mesures de dépositions à basse température montrent que ces atomes ne s'adsorbent pas sur la surface en suivant une statistique aléatoire. Ceci signifie qu'elles ne s'adsorbent pas exactement à l'endroit où elles touchent la surface. Un modèle prenant en compte une zone de capture d'environ 6 Å de rayon nous permet de reproduire les résultats expérimentaux. Cette explication est en bon accord avec des mesures récentes de déposition sur le système Ir/Ir(111). Les simulations de dynamique moléculaire, avec des potentiels EAM (Embedded Atom Method) que nous avons réalisées pour étudier ce phénomène montrent une certaine mobilité en direction des atomes pré-adsorbés sur la surface, mais l'effet est insuffisant pour pouvoir expliquer quantitativement nos mesures.

Pour une température du substrat  $T_s \geq 160$  K, on observe l'activation de la mobilité pour l'adatome. Ceci se traduit par un taux de chute du signal avec le recouvrement qui dépend de la température. En résolvant un système d'équations de nucléation et de croissance, on parvient, en ajustant la fréquence de saut des petites particules, à reproduire les mesures expérimentales. Les paramètres de la mobilité que l'on extrait de la dépendance des fréquences de sauts avec la température valent  $E_d = 0.37$  eV (énergie de diffusion) et  $\nu_0 = 8 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup> (facteur pré-exponentiel) pour le monomère. La mobilité du dimère semble beaucoup plus faible. La barrière d'activation semble en bon accord avec des mesures sur des systèmes semblables et légèrement plus faible que le résultat des calculs de barrières statique par dynamique moléculaire. Le facteur pré-exponentiel semble être un peu faible comparé à des

mesures sur des systèmes proches et aux résultats de dynamique moléculaire.

**Dépôts d'agrégats** Ce travail montre que l'on peut déposer et stabiliser des agrégats sur des surfaces de monocristaux métalliques. Il met simultanément fortement l'accent sur l'importance des phénomènes qui accompagnent ce type de dépôts (implantation, fragmentation, création de défauts du substrat et leur recuit). La déposition en douceur des agrégats (*softlanding*) sur une surface est en quelque sorte démystifiée: Si les agrégats sont petits, même une énergie cinétique d'impact faible permet de casser quasi totalement l'agrégat. Pour des plus grandes tailles, il est possible de stabiliser l'agrégat sur la surface, mais il fait intervenir un phénomène complexe de compactification qui n'est pas lié au phénomène de déposition, mais à la dynamique des atomes sur la surface.

Les agrégats sont produits par une source à bombardement ionique, sélectionnés en taille et déposés sur le substrat avec des énergies cinétiques transversales de  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  et  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ . Notre étude a porté sur trois tailles d'agrégats:

**Ag<sub>1</sub><sup>†</sup>** Une grande partie des atomes incidents s'implantent et créent des défauts (lacunes, adatoms de Pd, interstitiels) dans le substrat. Ces derniers sont tous recuits à une température de 350 K, alors que les atomes d'Ag implantés le restent.

**Ag<sub>7</sub><sup>†</sup>** Une partie des atomes incidents s'implantent alors que les autres sont très fragmentés. A  $E_{dep} = 20 \text{ eV}$  un atome en moyenne s'implante alors qu'à  $E_{dep} = 95 \text{ eV}$ , on en compte près de 4.

**Ag<sub>19</sub><sup>†</sup>** Les agrégats se fragmentent que très légèrement et se recombinent dès que la mobilité des adatoms est active. Il existe une gamme de température où les agrégats deviennent compacts.

Les simulations de dynamique moléculaire sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour ce qui concerne le nombre d'atomes implantés. En revanche la fragmentation des agrégats n'est pas bien reproduite.

**Perspectives** La méthode d'analyse que nous avons développée et utilisée durant ce travail se révèle être une méthode puissante pour analyser la déposition et la mobilité des atomes thermiques. Etant donné la nouveauté de la méthode, il serait souhaitable de pouvoir comparer les résultats qu'elle nous livre avec ceux d'une autre méthode de mesure.

La mobilité de particules plus grandes que le monomère semble être plus faible que celle du monomère. La mobilité de ce type de particules pourrait être étudiée en contrôlant les conditions de nucléation pour produire une grande quantité de dimères, de sorte que l'on obtienne une information plus spécifique à celui-ci.

L'étude de la déposition d'agrégats que nous avons réalisée constitue une première étape qui doit être complétée par d'autres mesures pour présenter une vue complète du processus de déposition d'agrégats sur une surface. En particulier, une méthode qui donne une vue directe de la surface après la déposition, comme la microscopie à effet tunnel, serait un excellent complément à nos mesures. D'autre part on pourrait essayer de déposer les particules avec une énergie plus faible de sorte à ce qu'elles ne se fragmentent pas, ou encore les déposer dans une couche de gaz rare pour freiner la particule avant de la poser délicatement sur la surface en évaporant le gaz rare.

A plus long terme, lorsque la structure des agrégats déposés sera claire et leur stabilité en fonction de la température du substrat établie, on pourra envisager de mesurer les propriétés catalytiques des agrégats comme fonction de leur taille.

Telle que nous l'avons utilisée, la diffusion d'hélium n'exige pas une grande qualité du jet (monochromatie, dispersion angulaire) de sorte qu'elle pourrait se révéler être une méthode d'analyse simple et relativement bon marché. Elle pourrait être avantageusement couplée à d'autres méthodes de physique des surfaces complémentaires.



# Bibliographie

- [AJ72] A. C. Adams and K. A. Jackson. *J. Cryst. Growth*, 13/14:144, 1972.
- [AJ77] O. K. Andersen and O. Jepsen. Advances in the theory of one-electron energy states. *Physica*, 91B:317, 1977.
- [ale78] Hydrogen in metals i: Basic properties. In G. Alefeld and J. Völkl, editors, *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, chapter Appendix N. Holt, Rinehart and Winston, 6 edition, 1976.
- [AT90] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford Science Publications, 1990.
- [AW94] M. J. Abrams and P. S. Weiss. Studying transient mobility and energy loss using scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 312:1, 1994.
- [BCF51] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. *Phil. Trans. R. Soc.*, A243:299, 1951.
- [Beh81] R. Behrisch, editor. *Sputtering by Particle Bombardment I*. Springer Verlag, New York, 1981.
- [BFF89] R. J. Beuhler, G. Friedlander, and L. Friedman. Cluster-impact fusion. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1292, 1989.
- [BHF<sup>+</sup>94] J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez, C. Massobrio, and K. Kern. Transition from one-dimensional to 2-dimensional growth of Cu on Pd(110) promoted by cross-exchange migration. *Europhys. Lett.*, 27:473, 1994.
- [Bin83] Vu Thien Binh, editor. *Observing Surface Diffusion at the Atomic Level*, volume 86 of *NATO ASI Series*, chapter 2. Plenum, New York, 1983.
- [BKCFK93] V. Bonacić-Koutecký, L. Cespiva, P. Fantucci, and J. Koutecký. Effective core potential configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag<sub>n</sub> clusters. *Journal of Chemical Physics*, 98:7981, 1993.

- [Bla95] P. Blandin. *A Simulation Study of the Deposition and Growth of Metallic Overlayers on Metallic Surfaces: Ag/Pt(111) at Sub-monolayer Coverages*. PhD thesis, EPFL, 1995.
- [BM92] P. Blandin and C. Massobrio. Diffusion properties and collisional dynamics of Ag adatoms and dimers on Pt(111). *Surf. Sci. Lett.*, 279:L219, 1992.
- [BMBL86] W. Begemann, K. H. Meiwes-Broer, and H. O. Lutz. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2248, 1986.
- [Bon90] H. P. Bonzel. *Diffusion in Metals and Alloys*, chapter 13. Springer, 1990.
- [BRBK94] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, and K. Kern. A microscopic view of nucleation on surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1955, 1994.
- [BRPC93] A. F. Becker, G. Rosenfeld, B. Poelsema, and G. Comsa. Two-dimensional microstructures of submonolayer Ag on Pt(111) induced by elastic strain. *Phys. Rev. Lett.*, 70(4):477, 1993.
- [Cal90] B. Calpini. *Installation pour l'étude de l'adsorption des molécules sur des surfaces. Application au monoxyde de carbone sur le platine par la méthode du jet pulsé*. PhD thesis, EPFL, 1990.
- [Cao94] P.-L. Cao. Computer experiments for surface diffusion: The real time in monte carlo simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2595, 1994.
- [CAW85] S.A. Chambers, S.B. Anderson, and J.H. Weaver. Structural characterization of metal-metal interfaces by intermediate-energy auger-electron diffraction. *Phys. Rev. B*, 32:4872, 1985.
- [CBJ88] S. B. Di Cenzo, S. D. Berry, and E. H. Hartford Jr. Photoelectron spectroscopy of single-size Au clusters collected on a substrate. *Phys. Rev.*, B 38(12):8465, 1988.
- [CCDM92] B. Calpini, M. Croci, R. David, and R. Monot. Molecular beam experiment for adsorption kinetics and catalytic reactions studies. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10:3221, 1992.
- [CFV+93] M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, and R. Monot. Measurement of macroscopic diffusion of CO on Pt(111) by thermal helium scattering. *Surf. Sci. Lett.*, 290:L667, 1993.
- [CFV+94] M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, and R. Monot. Chemisorption and macroscopic diffusion of NO on Pt(111). *Surf. Sci.*, 307-309:460, 1994.

- [CL92] C. L. Cleveland and U. Landmann. Dynamics of cluster–surface collisions. *Science*, 257:355, 1992.
- [CL94] H.-P. Cheng and U. Landman. Controlled deposition and glassification of copper nanoclusters. *J. Phys. Chem.*, 98:3527, 1994.
- [Com79] G. Comsa. Coherence length and/or transfer width ? *Surface Science*, 81:57, 1979.
- [CP85] R. Car and M. Parinello. Unified approach for molecular dynamics and density–functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [Cro92] M. Croci. *Chimisorption et diffusion de surface du monoxyde de carbone et chimisorption du monoxyde d’azote sur le platine(111)*. PhD thesis, EPFL, 1992.
- [CSJN92] N. Chetty, K. Stokbro, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov. Ab–initio potentials for solids. *Phys. Rev.*, B 46:3798, 1992.
- [Daw89] M. S. Daw. Model of metallic cohesion: The embedded atom method. *Phys. Rev*, B 39:7441, 1989.
- [EFC+90] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, and D. Sondericker. Photoemission from mass–selected monodispersed Pt clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 64(7):780, 1990.
- [EFL92] H.J. Ernst, F. Fabre, and J. Lapujoulade. *Phys. Rev.*, B 46:1929, 1992.
- [EFST93] J.W. Evans, D.K. Flynn-Sanders, and P.A. Thiel. Surface self–diffusion barrier of Pd(100) from low–energy electron diffraction. *Surf. Sci.*, 298:378, 1993.
- [EJ89] W. F. Egelhoff and I. Jacob. Reflection high-energy electron diffraction (rheed) oscillations at 77 k. *Phys. Rev. Lett.*, 62:921, 1989.
- [ESRF93] B. Eisenhut, J. Stober, G. Rangelow, and Th. Fauster. Growth and structure of Ag on Pd(111) studied by photoelectron forward scattering using a two–dimensional display– type analyzer. *Phys. Rev. B*, 47:12980, 1993.
- [ET60] P. Erdős and S. J. Taylor. *Acta Math. Acad. Sci. Hung.*, 11:137, 1960.
- [ET93] J. Ellis and J.P. Toennies. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2118, 1993.
- [Fay87] P. Fayet. *Propriétés d’agrégats métalliques sélectionnés en taille*. PhD thesis, EPFL, 1987.

- [FBD86] S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys. Rev.*, B 33:7983, 1986.
- [Fei] P. J. Feibelman. Diffusion barrier for a Ag adatom on Pt(111). *in press*.
- [Fél91] C. Félix. *Diploma*. EPFL, 1991.
- [Fer93] P. Fernandez. *Graduation thesis*. PhD thesis, EPFL, 1993.
- [FG76] E. Fromm and E. Gebhardt. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Springer Verlag, 1976.
- [FMBB94] P. Fernandez, C. Massobrio, P. Blandin, and J. Buttet. Embedded atom method computations of structural and dynamical properties of Cu and Ag clusters adsorbed on Pd(110) and Pd(100): evolution of the most stable geometries versus cluster size. *Surf. Sci.*, 307-309:608, 1994.
- [FSF+93] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, and W. Steinmann. Image states and local work function for Ag/Pd(111). *Phys. Rev. Lett.*, 70:654, 1993.
- [FVH+95] C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, J. Buttet, and R. Monot. Surface diffusion of Ag on Pd(100) measured with specular helium scattering. *Surf. Sci*, page accepted, 1995.
- [FWO92] K. Franzreb, A. Wucher, and H. Oechner. *Surf. Sci. Lett.*, 1992.
- [GG80] J. M. Guglielmacci and M. Gillet. Characterisation par spectrométrie Auger et décapage ionique des modes de croissance et de l'interface dans le couple Ag-Pd. *Thin Solid Films*, 68:407, 1980.
- [GG81] J. M. Guglielmacci and M. Gillet. Etude de l'interdiffusion entre l'argent et le palladium dans des couches minces par spectrométrie Auger. *Surf. Sci.*, 105:386, 1981.
- [GG82] J. M. Guglielmacci and M. Gillet. Growth of Ag on Pd(100). *J. Cryst. Growth*, 57:1558, 1982.
- [Gom90] R. Gomer. *Rep. Prog. Phys.*, 53:917, 1990.
- [GTHG92] E. Ganz, S. K. Theiss, I.-S. Hwang, and J. Golovchenko. Direct measurement of diffusion by hot tunneling microscopy: Activation energy, anisotropy, and long jumps. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1567, 1992.

- [Haf93] Michael I. Haftel. Surface reconstruction of platinum and gold and the embedded-atom model. *Phys. Rev.*, B 48:2611, 1993.
- [Hah94] E. Hahn. *Structure and Reactivity of vicinal Pt and low-index Cu/Pd surfaces*. PhD thesis, EPFL, 1994.
- [Hal90] B. D. Hall. *Computer Phys. Comm.*, 61:239, 1990.
- [Hal91] B. D. Hall. *Computers in Physics*, V-VI:323, 1991.
- [HALE90] Michael I. Haftel, T. D. Andreadis, J. V. Lill, and J. M. Eridon. *Phys. Rev.*, B 42:11540, 1990.
- [Har95] W. Harbich, 1995. Private communication.
- [HASF92] H. Hsieh, R. Averback, H. Sellers, and C. Flynn. Molecular-dynamics simulations of collisions between energetic clusters of atoms and metal substrates. *Phys. Rev.*, B 45:4417, 1992.
- [HBBK93] H. Röder, H. Brune, J. P. Bucher, and K. Kern. Changing morphology of metallic monolayers via temperature controlled epitaxial growth. *Surf. Sci.*, 298:121, 1993.
- [HCGM92] C. R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex, and R. Monot. *Surface Science*, 272:283, 1992.
- [HIK+93] H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, and M. Moseler. Thin film growth by energetic cluster impact (eci): comparison between experiment and molecular dynamics simulations. *Mater. Sci. Eng.*, B 19:31, 1993.
- [HIM93] H. Haberland, Z. Insepov, and M. Moseler. Molecular dynamics simulations of thin film formation by energetic cluster impact (eci). *Z. Phys. D*, 26:229, 1993.
- [HKMT92] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, and Y. Thurner. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 10:3266, 1992.
- [HMM93] C. R. Henry, M. Meunier, and S. Morel. Helium diffraction study of the nucleation and growth of palladium clusters on MgO(100). *J. Crystal Growth*, 129:416, 1993.
- [Hof91] W. O. Hofer. *Sputtering by Particle Bombardment III*, chapter 2. Springer Verlag, New York, 1991.

- [Hoo85] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev.*, A 31:1695, 1985.
- [HSBK93] H. Röder, R. Schuster, H. Brune, and K. Kern. Monolayer-confined mixing at the Ag-Pt(111) interface. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2086, 1993.
- [HSJN91] L. Hansen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov. Self-diffusion on copper surfaces. *Phys. Rev.*, B 44(12):6523, 1991.
- [iss94] *Proceedings of ISSPIC7*. 1994. to be published.
- [JMN90] G. W. Jones, J. M. Marcano, J. K. Nørskov, and J. A. Venables. Energies controlling nucleation and growth process: The case of Ag/W(110). *Phys. Rev. Lett.*, 65(26):3317, 1990.
- [JNP87] K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, and M. J. Puska. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Phys. Rev.*, B 35:7423, 1987.
- [KDPC86] K. Kern, R. David, R. L. Palmer, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, 56:620, 1986.
- [KKDC94] K. Kuhnke, K. Kern, R. David, and G. Comsa. High efficiency molecular-beam ionization detector with short ionization region. *Rev. Sci Instrum.*, 65:3458, 1994.
- [KPVC90] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa. Reentrant layer-by-layer growth during molecular beam epitaxy of metal on metal substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 65:733, 1990.
- [KU92] F. Karetta and H. Urbassek. Molecular-dynamics simulations of bulk and surface damage production in low-energy Cu  $\rightarrow$  Cu bombardment. *Journal of Applied Physics*, 71:5410, 1992.
- [KV91] G. L. Kellogg and A. F. Voter. Surface diffusion modes for Pt dimers and trimers on Pt(100). *Phys. Rev. Lett.*, 67(5):622, 1991.
- [LA78] B. Lewis and J. C. Anderson. *Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic Press, London, 1978.
- [LA92] C. L. Liu and J. B. Adams. Diffusion mechanisms on Ni surfaces. *Surf. Sci.*, 265:262, 1992.
- [LA93] C. L. Liu and J. B. Adams. Diffusion behavior of single adatoms near and at steps during growth of metallic thin films on Ni surfaces. *Surf. Sci.*, 294:197, 1993.

- [LCAV91] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams, and A. F. Voter. Eam study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd and Pt. *Surf. Sci.*, 253:335, 1991.
- [LE93] Giulia De Lorenzi and Gert Ehrlich. Energy transfer in atom condensation on a crystal. *Surf. Sci. Lett.*, 293:L900, 1993.
- [LTIM91] H. Li, D. Tian, F. Iona, and P.M. Marcus. none. *Solid State Communications*, 77:651, 1991.
- [MB92] C. Massobrio and P. Blandin. Structure and dynamics of Ag cluster on Pt(111). *Phys. Rev.*, B 47:13687, 1992.
- [MBKG87] C.H. Mak, J.L. Brand, G.B. Koehler, and S.M. George. *Surf. Sci.*, 191:108, 1987.
- [MKWL91] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1998, 1991.
- [Mor86] M. Morse. Clusters of transition metal atoms. *Chem. Rev.*, 86:1075, 1986.
- [MT69] E. W. Müller and T. T. Tsong. *Field Ion Microscopy, Principles and Applications*. Elsevier, New York, 1969.
- [MW65] E. W. Montroll and G. H. Weiss. Random walks on lattices. ii. *J. Math. Phys.*, 6:167, 1965.
- [Nør94] J. K. Nørskov. Theory of adsorption and adsorbate-induced reconstruction. *Surf. Sci.*, 300:690, 1994.
- [Nos84] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255, 1984.
- [PC89] B. Poelsema and G. Comsa. *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces*, volume 115 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [PC90] K.C. Prince and V. Cháb. Electronic structure of Pd/Ag surface alloys. *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.*, 52:61, 1990.
- [PC93] G. Petrella and L. Cassidei. Atom scattering from disordered surfaces. theoretical study on the validity of the cross section overlap hypothesis: the case of vacancies on Pt(111). *Chem. Phys. Lett.*, 212:512, 1993.

- [PCV85] B. Poelsema, G. Comsa, and L. Verheij. Lateral distribution of ion bombardment induced defects on Pt(111) at 80 k. *Surface Science*, 162:1011, 1985.
- [PD93] L. S. Perkins and A. E. DePristo. Self-diffusion mechanism for adatoms on fcc(100) surfaces. *Surf. Sci.*, 294:67, 1993.
- [PD94] L. S. Perkins and A. E. DePristo. Heterogeneous adatom diffusion on fcc(100) surfaces: Ni, Cu, Rh, Pd, and Ag. *Surface Science*, 319:225, 1994.
- [Pet92] G. Petrella. *Chem. Phys.*, 161:237, 1992.
- [PM92] Petar Pervan and Milorad Milun. Photoelectron spectroscopy of the Ag/Pd(110) system. *Surf. Sci.*, 264:135, 1992.
- [PVC82] B. Poelsema, L.K. Verheij, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1731, 1982.
- [RBF+93] H.-V. Roy, J. Boschung, P. Fayet, F. Patthey, and W.-D. Schneider. *Z. Phys.*, D 26:252, 1993.
- [RD89] T. J. Raeker and A. E. DePristo. *Phys. Rev.*, B 39:9967, 1989.
- [RFP+94] H.-V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider, B. Delley, and C. Massobrio. Evolution of the electronic and geometric structure of size-selected Pt and Pd clusters on Ag(110) observed by photoemission. *Phys. Rev.*, B 49:5611, 1994.
- [RMS91] L. D. Roelofs, J. I. Martin, and R. Sheth. Competition between direct and concerted movements in surface diffusion with application to the au(110) surface. *Surf. Sci.*, 250:17, 1991.
- [Roy94] H.-V. Roy. *Etude par spectroscopie de photoélectrons de la structure électronique d'agrégats métalliques sélectionnés en taille et supportés*. PhD thesis, Université Lausanne, 1994.
- [SD91] D. E. Sanders and A. E. DePristo. Metal/metal homo-epitaxy on fcc (100) surfaces: Is there transient mobility of adsorbed atoms. *Surf. Sci.*, 254:341, 1991.
- [SD92] D. E. Sanders and A. E. DePristo. Predicted diffusion rates on fcc (001) metal surfaces for adsorbate / substrate combination of Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au. *Surf. Sci.*, 260:116, 1992.
- [SIMF86] A. Sanchez, J. Ibanez, R. Miranda, and S. Ferrer. *Surf. Sci.*, 178:917, 1986.

- [SJN94] K. Stokbro, N. Chetty K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov. Construction of transferable spherically averaged electron potentials. *J. Phys. Cond. Mat.*, 6(18):5415, 1994.
- [SN93] P. Stoltze and J. K. Nørskov. Accomodation and diffusion of Cu deposited on flat and stepped Cu(111) surfaces. *Phys. Rev.*, B 48:5607, 1993.
- [SS94] R. Stumpf and M. Scheffler. Theory of self-diffusion at steps and growth of Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, 72(2):254, 1994.
- [SWT94] K.-D. Shiang, C. M. Wei, and T. T. Tsong. A molecular dynamics study of self-diffusion on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 301:136, 1994.
- [TNL+91] B. Tardy, C. Noupa, C. Leclerq, J. C. Bertolini, A. Hoareau, M. Treilleux, J. P. Faure, and G. Nihoul. *Journal of Catalysis*, 129:1, 1991.
- [Tso88] T. T. Tsong. *Rep. Prog. Phys.*, 51:759, 1988.
- [TYS75] T. Takagi, I. Yamada, and A. Sasaki. Ionized cluster beam deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(6):1128, 1975.
- [Van95] G. Vandoni. *Helium Specular Study of Thermal Atoms and Mass Selected Clusters Deposited on a Well Defined Surface*. PhD thesis, EPFL, 1995.
- [Ven73] J.A. Venables. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Philos. Mag.*, 17:697, 1973.
- [Ven86] J.A. Venables. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4:762, 1986.
- [Ven94] J. A. Venables. Atomic processes in crystal growth. *Surf. Sci.*, 299/300:798, 1994.
- [VFG+95] G. Vandoni, C. Félix, C. Goyhenex, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. The fate of mass selected silver clusters deposited on Pd(100). *Surf. Sci.*, page accepted, 1995.
- [VFM+94a] G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. Mass-selected deposition of Ag<sub>7</sub> on Pd(100). evidence for implantation and strong fragmentation. *Chem. Phys. Lett.*, 229:51, 1994.
- [VFM+94b] G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. Neighbor driven mobility of silver atoms on Pd(100) measured with thermal helium scattering. *Surf. Sci. Lett.*, 320:L63, 1994.

- [VFM+95] G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, C. Massobrio, and W. Harbich. Deposition of  $\text{Ag}_7$  on Pd(100): Fragmentation and implantation. *Proceedings of ISSPIC7*, page accepted, 1995.
- [VSH84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [WB78] E. Wicke and H. Brodowsky. Hydrogen in metals ii. In G. Alefeld and J. Völkl, editors, *Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin, 1978.
- [WE80] J. D. Wrigley and G. Ehrlich. Surface diffusion by an atomic exchange mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 44(10):661, 1980.
- [WE89] S. C. Wang and G. Ehrlich. Self-adsorption sites on a close-packed surface: Ir on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.*, 62(19):2297, 1989.
- [WE90] S. C. Wang and G. Ehrlich. Structure, stability, and surface diffusion of clusters:  $\text{Ir}_x$  on Ir(111). *Surf. Sci.*, 239:301, 1990.
- [WE91a] S. C. Wang and G. Ehrlich. Atom condensation on an atomically smooth surface: Ir, Re, W and Pd on Ir(111). *J. Chem. Phys.*, 94:4071, 1991.
- [WE91b] S. C. Wang and G. Ehrlich. Atom incorporation at surface clusters: An atomic view. *Phys. Rev. Lett.*, 67(18):2509, 1991.
- [WE92] P. S. Weiss and D. M. Eigler. Adsorption and accomodation of Xe on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 69:2240, 1992.
- [WE93a] S. C. Wang and G. Ehrlich. Adatom motion to lattice steps: A direct view. *Phys. Rev. Lett.*, 70(1):41, 1993.
- [WE93b] S. C. Wang and G. Ehrlich. Atom condensation at lattice steps and clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 71(1):4174, 1993.
- [Wuc94] A. Wucher. Internal energy of sputtered metal clusters. *Physical Review*, B 49:2012, 1994.
- [XG94] X. P. Xu and D. W. Goodman. The effect of particle-size on nitric-oxide decomposition and reaction with carbon-monoxide on palladium catalysts. *Catalysis Lett.*, 24:31, 1994.
- [YKG+88] A. T. Yinnon, R. Kosloff, R. B. Gerber, B. Poelsema, and G. Comsa. Cross sections for he scattering from surface imperfections: Vacancies and CO adsorbates on Pt(111). *J. Chem. Phys.*, 88:3722, 1988.

# Annexe A

## Liste des symboles utilisés

$ML$		$1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
$\sigma_{Pd(100)}$		$7.56 \text{ \AA}^2$
$R$	$[ML/s]$	flux d'atomes
$T_s$	$[K]$	température du substrat
$I$		intensité du signal d'hélium spéculaire
$I_o$		intensité du signal d'hélium spéculaire à recouvrement nul
$A$		amplitude de l'onde dans la direction spéculaire
$A_o$		amplitude de l'onde dans la direction spéculaire à recouvrement nul
$\theta$	$[ML]$	recouvrement (i.e. nombre d'adatoms par nombre de sites de surface)
$\theta_{imp}$	$[ML]$	recouvrement en points d'impacts
$\Sigma$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace macroscopique
$\Sigma_{lg}$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace macroscopique mesurée en ajustant l'équation (2.3)
		modèle pour un gaz de réseau
$\Sigma_a$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace macroscopique d'un adatome d'Ag/Pd(100)
$\Sigma_{eff}$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace macroscopique effective (Equ. (2.28))
$\sigma$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace microscopique ou quantique
$\sigma_i$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	section efficace microscopique du $i$ -mère
$n_i$	$[ML]$	densité du $i$ -mère
$\nu$	$[s^{-1}]$	fréquence de saut
$\nu_o$	$[s^{-1}]$	facteur pré-exponentiel
$\tau$	$[s]$	temps de vie = $1/\nu$
$\nu_i$	$[s^{-1}]$	fréquence de saut du $i$ -mère
$\tau_{ij}$	$[s]$	temps de vie d'une particule $i$ avant qu'elle rencontre une particule $j$
$E_d$	$[eV]$	barrière d'activation pour la diffusion
$\alpha_i$	$[\sigma_{Pd(100)}]$	zone de capture d'un $i$ -mère
$\chi$	$[mm]$	coordonnée parallèle à la surface et dans le plan de diffusion de l'hélium
$z$	$[mm]$	coordonnée parallèle à la surface et perpendiculaire au plan de diffusion de l'hélium



# Annexe B

## Format des fichiers de données

Nous avons défini avec V. Marsico un format de stockage des données très général. Nous proposons à tous les futurs collaborateurs l'Institut de Physique Expérimentale, amenés à écrire des programmes d'acquisitions, de l'adopter, ceci dans le but de simplifier les procédures de traitement des données. Ainsi toutes les méthodes une fois développées seront directement accessibles à tous les membres de l'institut. Par ailleurs quelles que soient les nouveautés sur le marché des outils d'analyse, même les mesures prises avant l'acquisition du nouveau produit resteront analysables par celui-ci.

Un simple programme de conversion écrit un fois pour toutes, permettra de transformer les données écrites sous ce format en des données analysables par n'importe quel programme d'analyse.

**Écoutez donc le plaidoyer pour une uniformisation des données!**

Décrivons maintenant ce format:

- Les données sont écrites dans un format US-ASCII, qui s'est montré être le seul standard véritablement universel.
- Le fichier comprend différents blocs, qui commencent par un des mots de contrôle suivants: ENTETE, PARAMETRES, COMMENTAIRES, VARIABLES, DATA et se terminent par une ligne blanche.
- Le contenu des différents blocs sont indentés d'un caractère "espace" (caractère 13 US-ASCII) pour plus de lisibilité.

Un exemple est donné ci-dessous (Fig. B.1):

## ENTETE

Systeme: ipehp6  
Fichier: DEP02\_12Jul94  
Date&heure: Tue 12/Jul/1994 14:42:16  
Ser.num.: 1712

## COMMENTAIRES

## PARAMETRES

T= 250 [K]  
Surface Pd(100)  
Tfour=1100  
Energie 0.20 eV

## VARIABLES

Time [s] Intensity [Hz] Clusters [A]

## DATA

1.1286010742E+00	3.9359600000E+05	1.1307300000E-10
2.3385772705E+00	3.9610700000E+05	1.1309300000E-10
3.4866409302E+00	3.9589200000E+05	1.1307600000E-10
4.6643981934E+00	3.9486400000E+05	1.1300900000E-10
5.8338088989E+00	3.9436100000E+05	1.1301400000E-10
6.9963607788E+00	3.9337400000E+05	1.1299800000E-10
8.1838760376E+00	3.9345100000E+05	1.1299600000E-10
9.3461685181E+00	3.9519000000E+05	1.1294200000E-10

Figure B.1: Exemple de fichier de données

# Annexe C

## Remerciements

Le travail de doctorat présenté ici, a été accompli au sein d'une équipe chaleureuse, sans qui il n'aurait pas été possible. J'aimerais la remercier ici.

J'aimerais en premier lieu remercier le Professeur René Monot, de m'avoir donné l'occasion de faire ce travail, de m'avoir fait confiance et de m'avoir apporté tout son soutien. Il a veillé très soigneusement à ce que tout se passe bien tout au long de ce temps passé à l'Institut de Physique Expérimentale.

Un très sincère remerciement au Docteur Wolfgang Harbich qui a contribué d'une manière essentielle à ce travail, par son engagement, son enthousiasme, ses idées nombreuses et sa grande compétence scientifique. Merci aussi pour son amitié.

Un merci tout particulier à Giovanna Vandoni Maggiore, avec qui j'ai vécu les joies et les peines d'un travail de recherche expérimental. En plus de l'amitié partagée au cours des nombreuses discussions (en attendant que l'échantillon refroidisse, par exemple...) qui ont été des moments forts pour moi et pour lesquels je la remercie, j'ai apprécié ses qualités de chercheuse dont j'ai beaucoup bénéficié.

Merci au Professeur Jean Buttet qui a toujours manifesté son intérêt pour ce travail et qui y a apporté tout son soutien.

Un grand merci à Philippe Blandin pour toute l'amitié partagée pendant ces années de thèse. Sur les hautes cimes, dans les falaises surplombant la mer... comme à l'Institut ou à la cafet, son appui a toujours été présent. Il est pour une part importante dans ma compréhension du monde UNIX (et de *vi* en particulier) et ses conseils en matière d'informatique et en particulier de dynamique moléculaire ont été précieux pour moi.

Merci également à Mirko Croci pour son amitié et ses conseils au début de mon travail à l'Institut et à Carlo Massobrio la mise à disposition de son programme de dynamique moléculaire et de ses compétences en matière de simulations.

Le groupe de recherche, c'est aussi différentes personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler plus ou moins étroitement et dont j'ai apprécié les qualités professionnelles et humaines, je pense à: (par ordre chronologique) Stephan Fedrigo, Youri Belyaev, Christine Goyhenex, Alessio Castello et Harald Jödicke.

C'est aussi l'occasion pour moi de remercier ici des gens qui ont contribué par leur compétence, leur amitié et leurs conseils avisés, à ce travail et à ma formation: le Docteur Rudolf David du Forschungszentrum Jülich en Allemagne et le Docteur Claude Henry du CRMC<sup>2</sup>-CNRS Marseille.

Toute ma gratitude va à l'équipe technique de l'Institut de Physique Expérimentale qui ont écouté nos besoins, suggéré des solutions, dessiné (souvent) et réalisé très soigneusement les pièces, les dessins, les montages électroniques et les solutions informatiques dont nous avons besoin. Merci à tout l'équipe (!) et en particulier à Gilles Granjean, Claude Blanc, André Guisolan et Martial Doy qui y ont passé un très grand nombre d'heures.

# Annexe D

## Liste des publications

1. M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, and R. Monot. Measurement of macroscopic diffusion of CO on Pt(111) by thermal helium scattering. *Surf. Sci. Lett.*, 290:L667, 1993.
2. M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, and R. Monot. Chemisorption and macroscopic diffusion of NO on Pt(111). *Surf. Sci.*, 307-309:460, 1994.
3. G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. Neighbor driven mobility of silver atoms on Pd(100) measured with thermal helium scattering. *Surf. Sci. Lett.*, 320:L63, 1994.
4. C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, J. Buttet, and R. Monot. Surface diffusion of Ag on Pd(100) measured with specular helium scattering. *Surf. Sci.*, accepted, 1995.
5. G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. Mass-selected deposition of Ag<sub>7</sub> on Pd(100). evidence for implantation and strong fragmentation. *Chem. Phys. Lett.*, 229:51, 1994.
6. G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet, C. Massobrio, and W. Harbich. Deposition of Ag<sub>7</sub> on Pd(100): Fragmentation and implantation. *Proceedings of ISSPIC7*, accepted, 1995.
7. G. Vandoni, C. Félix, C. Goyhenex, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. The fate of mass selected silver clusters deposited on Pd(100). *Surf. Sci.*, accepted, 1995.



# Annexe E

## Curriculum vitae

### Christian Félix

---

Date et lieu de naissance:	le 2 janvier 1968 à Wettingen (AG)
Fils de:	Jean-Daniel Félix et Jacqueline Félix née Gerber
Frère de:	Corinne (1970) et Anne-Claude (1974)
Nationalité	suisse
Lieu d'origine	La Rogivue (VD)
Etat civil	célibataire

---

#### 1975 – 1979

Ecole primaire de Birr (AG)

#### 1979 – 1984

Collège secondaire de Nyon (VD)

Certificat d'études secondaires

#### 1984 – 1986

Gymnase cantonal du Belvédère à Lausanne

Maturité fédérale scientifique

#### 1986 – 1991

Études de physique à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne

Diplôme d'ingénieur physicien EPFL, travail de diplôme fait à l'Institut de Physique Expérimentale sous la direction du Prof. R. Monot et du Dr. R. David: *Étude et réalisation d'un nouvel ionisateur pour spectromètre de masse.*

#### 1991 – 1995

Assistant-doctorant à l'Institut de Physique Expérimentale de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Travail de doctorat effectué sous la direction du Prof. R. Monot.